Zur Kenntnis der allotropen Modifikationen des Schwefels

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Von

Curt R. Platzmann

aus Hamburg

Tag der Promotion: 17. Dezember 1917.

BERLIN 1917

Druck von Franz Weber, Berlin W 66 (Buchhändlerhof)

0

Referenten:

Prof. Dr. **Beckmann**
Prof. Dr. **Gabriel.**

Die Anregung zu der vorliegenden Arbeit verdanke ich

Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. E. Beckmann.

Ich will nicht verfehlen, Herrn Geheimrat Beckmann an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für die liebenswürdige und unermüdliche Bereitwilligkeit, mit der er mich jederzeit unterstützt hat.

Zu Dank bin ich ferner

Herrn Privatdozenten Prof. Dr. Sieverts

verpflichtet, der mich in meinen Studien in Leipzig stets in wohlwollender Weise gefördert hat.

Endlich danke ich auch

Herrn Dr. O. Liesche

vom Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, für seine freundlichen Ratschläge, die er mir bei der Durchführung der Dissertation hat zu Teil werden lassen.

Endgültig die Verhältnisse der allotropen Modifikationen des Schwefels zu klären, wurde durch die Mobilmachung im August 1914 verhindert. Dieser Umstand machte es auch unmöglich der Zusammenstellung der Arbeit die erforderliche Sorgfalt in der äußeren Form angedeihen zu lassen.

Inhaltsübersicht.

I. Zur Kryoskopie des Schwefels . . . . . 3—16

II. Verhalten von Schwefel zu Selen und Jod . . . . 16—27

III. Allotropische Umwandlungen des Schwefels . . . . 27—46

IV. Katalytischer Einfluß von Ammoniak und schwefliger Säure (orientierende Versuche) . . . . . 46—60

V. Zusammenfassung 61

VI. Lebenslauf 62

I. Zur Kryoskopie des Schwefels.

Im Hinblick auf die Neigung des Schwefels allotrope Modifikationen in großer Zahl zu bilden, erscheint es schwierig, einen bestimmten, festen Gefrierpunkt desselben zu erhalten; bei verschiedenen Temperaturen verändert sich auch das Gleichgewicht der Modifikationen. Nach Smith wird der Gehalt des monoklinen geschmolzenen Schwefels an amorphem Schwefel bedingt durch die Temperatur, und zwar enthält Schwefel, der höher erhitzt ist, z. B. bis 140° sehr viel mehr amorphen Schwefel, als solcher, der längere Zeit eben über dem Schmelzpunkt gehalten war. Den Schmelzpunkt des Schwefels, der frei von $S\mu$ war, haben Smith und Holmes[1]) auf 119,25°, Wigand[2]) auf 118,9° und sehr viel früher Schaum[3]) auf 118,75° angegeben, während der natürliche Schmelzpunkt des Schwefels, d. h. des Schwefels, der die für die bestimmte Temperatur entsprechende Menge amorpher Modifikation enthielt (3,6%), nach Smith und Carson[4]) bei 114,5° liegt.

Da es sich nun darum handelte, einen für Bestimmung des Molekulargewichts verwendbaren konstanten Gefrierpunkt zu erzielen, wurde nach längeren Versuchen, deren Resultate jedoch infolge mangelnder Apparatur nicht zuverlässig waren, folgender Weg gewählt. Es war beobachtet worden, daß, wenn der Schwefel lange genug, d. h. mindestens 6—8 Stunden eben über seinen Schmelzpunkt erhitzt war, sich sehr wohl bei geringen Temperaturschwankungen konstante Gefrierpunkte erzielen ließen.

Das Gefrierrohr mit Schwefel war von einem Siedemantel umgeben, in dem sich Amylalkohol befand. Der Siedemantel war an einen Manostaten angeschlossen, der in verbesserter Form sich im Prinzip nach dem von Beckmann[5]) beschriebenen richtete.

---

[1]) Smith und Holmes, Zeitschr. f. physikal. Chemie 42. 1903. S. 476.
[2]) Smith und Carson, Zeitschr. f. physikal. Chemie 77. 1911. S. 665.
[3]) Schaum, Lieb. Ann. 308. 18.
[4]) Smith und Carson, Zeitschr. f. physikal. Chemie 57. 1907. S. 688.
[5]) Beckmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie 79. 1912. 565 und 88. 1914. 13.

Auf diese Weise war es möglich, den Druck, damit also die Temperatur des siedenden Amylalkohols bis auf Hundertstel Grade genau zu regulieren. Dadurch, daß die Temperatur des Außenbades beim Gefrieren des Schwefels so geregelt wurde, daß sie nur wenig unter dem vermuteten Gefrierpunkt lag, andererseits beim Schmelzen auch nur wenig über diesem war es möglich, Gleichgewichtsschwankungen in dem Verhältnis des amorphen zum monoklinen Schwefel weitmöglichst auszuschließen. Daß der Gefrierpunkt bei dem Erhitzen über Nacht herunterging, ließ sich schon dadurch feststellen, daß Schwefel, wenn er z. B. abends bei 121° geschmolzen war und dann ungefähr bei 119° gefror, am nächsten Morgen dennoch bei 116° ganz glatt geschmolzen blieb. Der anfänglich dem Schmelzpunkt des monoklinen, von $S\mu$ freien Schwefel naheliegende Gefrierpunkt hatte sich über Nacht verwandelt in den, der dem natürlichen Schwefel, der 3,6% $S\mu$ enthält, nahekommt. Zu den Versuchen wurde Schwefel benutzt, der von der Firma Kahlbaum als aus Schwefelkohlenstoff auskristallisierter bezogen wurde. Die Befürchtung, daß Spuren von Schwefelkohlenstoff auf die Gleichgewichtseinstellung eine störende Wirkung ausüben würde, bestätigte sich nicht; ebenfalls war die Befürchtung, daß an dem Beckmann-Thermometer nicht der Gefrierpunkt, sondern die Konvergenztemperatur abgelesen wurde, grundlos.

Nach Smith[6]) sollen gewisse Katalysatoren wie NH_3 und SO_2 auf die Gleichgewichtseinstellung von Einfluß sein, in dem Sinne, daß NH_3 die Bildung amorphen Schwefels katalytisch verzögere, SO_2 diese dagegen beschleunige. Ferner teilt Smith[7]) in einer Tabelle mit, daß Schwefel, der vor der Bestimmung des Gehalts an amorphen Schwefel auf 140° erwärmt war — wir nahmen als Außenbad m-Xylol — bei 1½ stündigem Durchleiten von NH_3 keinen unlöslichen Schwefel enthielt, während dieser sonst 5,5% enthielt. Eine bessere Einstellung des Gleichgewichts auf diese Weise konnte aber nicht beobachtet werden.

Es wurde ferner beobachtet, daß der Schwefel, war er frisch geschmolzen, eine wesentlich hellere Farbe hatte, als nach längerem Erhitzen, so daß wohl angenommen werden konnte, daß die dunkle Farbe von dem amorphen Schwefel herrührte, der sich in-

[6]) Zeitschr. f. physikal. Chemie 42. 1903. S. 476.
[7]) Zeitschr. f. physikal. Chemie 54. 1906.

zwischen gebildet hatte. Endlich ist es wahrscheinlich von wesentlichem Einfluß, wann, ob und wie geimpft wird. Bei den ersten Versuchen wurde im allgemeinen geimpft mit etwas kryst. oktaedrischen Schwefel, späterhin erschien es aber besser, nicht mit Schwefel zu impfen, der nicht auf das Gleichgewicht eingestellt war. Es wurde nun durch eine zweite Durchbohrung des Korkstopfens, in dem das Beckmann-Thermometer saß, ein etwa 2½ mm starker Platindraht in den Schwefel eingetaucht und durch sofortiges Abstreichen des sich am Ende abscheidenden Schwefels das Gefrieren eingeleitet; auf diese Weise war Gewähr vorhanden, daß an dem bestehenden Gleichgewichtszustand zwischen kryst. und amorphen Schwefel nichts oder wenigstens nicht in wahrnehmbarer Weise etwas geändert wurde.

Es folgen nun 3 Serien von Gefrierpunktsbestimmungen, die beweisen sollen, daß nach längerem Erhitzen der Schwefel sehr wohl zur Molekulargewichtsbestimmung verwertbare Gefrierpunkte gibt:

I.

Gefrierpunkt	Zeit in Minuten	bei Außentemperatur geschmolzen	gefroren
2,483°	0	116°	114°
2,467°	25	116°	114°
2,481°	50	116°	114°

II.

Gefrierpunkt	Zeit in Minuten	bei Außentemperatur geschmolzen	gefroren
3,838°	0	116°	114°
3,843°	15	116°	114°
3,841°	30	116°	114°

III.

Gefrierpunkt	Zeit in Minuten	bei Außentemperatur geschmolzen	gefroren
3,631°	0	116—117°	114°
3,630°	20	116°	114°
3,633°	40	116°	114°

Alsdann wurde zur Bestimmung des Gefrierpunkts und zur Erreichung einer schnelleren Umwandlung resp. einer schnelleren Ge-

frierpunktskonstanz versucht, den Schwefel auf 180° in siedendem Anilin als Außenbad zu erhitzen, dann bei 113—114° zum Gefrieren zu bringen und bei 115—116° zu schmelzen. Auf diese Weise wurde Konstanz in 4 Stunden erreicht. Es ergab sich folgende Versuchsreihe:

Gefrierpunkt	Zeit in Minuten	bei Außentemperatur geschmolzen	gefroren
2,667°	0	115,0°	113,0°
2,868°	20	115,2°	113,2°
2,945°	35	115,4°	113,4°
3,074°	50	115,6°	113,6°
3,585°	210	115,6°	114,0°
3,580°	225	116,0°	114,0°
3,586°	237	116,0°	114,0°

Daß bei diesem Versuch der Gefrierpunkt anstieg, erklärt sich dadurch, daß durch das vorhergehende Erhitzen auf hohe Temperatur sich mehr amorpher Schwefel bildete, als dem Gleichgewicht innerhalb der Temperaturzone 114—116° entsprach. Der natürliche Gefrierpunkt mußte daher durch den höheren Gehalt an S_μ erniedrigt werden, wie wenn irgend eine fremde Substanz eingetragen wurde. Für die folgenden Versuche wurde der Schwefel stets entweder auf 180° in siedendem Anilin als Außenbad oder auf 140° in m-Xylol erhitzt, alsdann über Nacht in dem Siedemantel des Gefrierapparates belassen, der wie oben auseinandergesetzt vermittelst des Manostaten auf eine Temperatur von 116° resp. 115,5° eingestellt war.

Bei den Bestimmungen war es darauf abgesehen, die Gefrierkonstante des Schwefels mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde eine größere Anzahl von verschiedenen, in geschmolzenem Schwefel löslichen Substanzen kryoskopisch untersucht, nämlich:

1. Naphtalin
2. Diphenyl
3. β-Naphtol
4. α-Naphtoësäure
5. Thymol
6. Brenzkatechin
7. p-Kresol
8. Chinolin
9. Anilin
10. Phenylsenföl
11. α-Thiophencarbonsäure
12. Arsentrichlorid
13. Selenchlorid
14. Bromoform

Die Bestimmungen einer Serie wurden in Einzelmengen nach der bekannten Formel $K = \frac{M \cdot \Delta L}{s \cdot 100}$ berechnet.

1. Substanz: Naphtalin.

Gewicht des Lösungsmittels: 27,11 g.
Molekulargewicht des Naphtalins: 128.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Konst. d. S.
1.	0,0287	0,202°	112,2°	115,0°	244,2
2.	0,0500	0,269°	111,8°	114,8°	186,7
3.	0,0559	0,349°	111,6°	114,5°	216,6
4.	0,0431	0,254°	111,3°	114,2°	204,5

Mittel der Konstante: 213,0.

Substanz: Naphtalin.

Gewicht des Lösungsmittels: 25,12 g.
Molekulargewicht: 128.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Konstante
1.	0,0655	0,485°	113,5°	116,0°	238,1
2.	0,0848	0,566°	112,9°	115,5°	214,6
3.	0,0718	0,434°	112,4°	114,9°	194,4
4.	0,0630	0,376°	112,0°	114,4°	191,9

Mittel der Konstante: 209,8.

2. Substanz: Diphenyl.

Gewicht des Lösungsmittels: L = 25,00 g.
Molekulargewicht des Diphenyls: M : 154,1.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Konstante
1.	0,1119	0,620°	113,5°	115,5°	213,5
2.	0,1179	0,607°	112,9°	114,9°	198,3
3.	0,1165	0,645°	112,2°	114,3°	213,3
4.	0,1391	0,678°	111,5°	113,5°	187,8
5.	0,0824	0,401°	110,8°	112,8°	187,5

Mittel der Konstante: 200,1.

Substanz: Diphenyl.

Gewicht des Lösungsmittels: L = 25,00 g.

Molekulargewicht: 154,1.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Konstante
1.	0,1289	0,774°	113,3°	116,0°	231,3
2.	0,1525	0,839°	112,4°	115,2°	212,0
3.	0,1326	0,711°	111,6°	114,4°	206,6

Mittel der Konstante: 216,6.

3. Substanz: β-Naphtol.

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.

Molekulargewicht des β-Naphtol: 144,1.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Konstante
1.	0,0873	0,547°	113,5°	116,0°	225,7
2.	0,0897	0,530°	112,9°	115,4°	212,9
3.	0,0996	0,489°	112,4°	114,8°	176,9

Mittel der Konstante: 205,2.

Bei dem letzten Versuch sind die Resultate insofern vielleicht nicht ganz zuverlässig, weil die Substanz sich sehr langsam löste; daher wurde die Substanz auch nicht in Pastillen gepreßt, sondern pulverförmig eingetragen.

4. α-Naphtoësäure.

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.

Molekulargewicht der α-Naphtoësäure: 172,1.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Konstante
1.	0,0539	0,225°	113,7°	116,0°	179,6
2.	0,0365	0,143°	113,5°	115,7°	168,6
3.	0,0629	0,123°	113,2°	115,5°	84,13

Die dritte Bestimmung ist ungenau, da die Substanz sich sehr schlecht löste, hingegen läßt sich aus den beiden ersten Bestimmungen bereits deutlich sehen, daß eine Säure die Konstante des Schwefels wesentlich herabdrückt, eine Erscheinung, die sich auch bei der Bestimmung mit α-Thiophencarbonsäure zeigte. Dieser Vorgang beruht jedenfalls auf einer Assoziation des Säuremoleküls.

5. Thymol.

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.
Molekulargewicht des Thymols: 150,1.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Konstante
1.	0,0765	0,425°	113,6°	116,0°	208,5
2.	0,0579	0,337°	113,2°	115,6°	218,4
3.	0,0629	0,352°	112,8°	115,2°	210,0

Mittel der Konstante: 212,3.

Substanz: Thymol.

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.
Molekulargewicht des Thymols: 150,1.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Konstante
1.	0,0705	0,395°	113,6°	115,5°	210,2
2.	0,0731	0,394°	113,2°	115,2°	202,3
3.	0,0711	0,358°	112,8°	114,8°	188,9

Mittel der Konstante: 200,5.

6. Brenzkatechin.

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.
Molekulargewicht des Brenzkatechins: 110,1.

Dieser Bestimmung wurde die aus den bisherigen Versuchen ermittelte Konstante des Schwefels mit 205,0 zur Berechnung des Molekulargewichts zu Grunde gelegt.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Mol.-Gew.
1.	0,1154	0,276°	113,8°	116,0°	342,9
2.	0,1004	0,361°	113,4°	115,7°	228,1
3.	0,0959	0,410°	113,2°	115,4°	191,8

Der Versuch ergab nicht das erwartete Molekulargewicht von 110,1, wahrscheinlich infolge der Unbeständigkeit der Substanz bei dieser Temperatur, resp. der mangelnden Löslichkeit. Auch in einer Polymerisation des Moleküls kann das falsche Ergebnis seine Erklärung finden.

7. p-Kresol.

Bei dieser Bestimmung wurde wie bei der vorigen das Molekulargewicht berechnet mit der Konstante des Schwefels gleich 205.

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.
Molekulargewicht des p-Kresols: 108,1.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Mol.-Gew.
1.	0,0840	0,648°	113,7°	116,0°	106,3
2.	0,1658	1,165°	112,5°	115,4°	116,7
3.	0,1548	0,871°	111,4°	114,2°	145,7

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.
Molekulargewicht des p.-Kresols 108,1.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Mol.-Gew.
1.	0,0850	0,618°	113,4°	116,0°	112,8
2.	0,0822	0,578°	112,7°	115,4°	116,6
3.	0,0909	0,528°	112,2°	114,8°	141,2

8. Chinolin.

Bei diesem und den folgenden Versuchsserien wurde wieder die Konstante des Schwefels bestimmt.

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.
Molekulargewicht des Chinolins: 129,1.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Konstante
1.	0,0884	0,591°	113,6°	116,0°	215,8
2.	0,1145	0,777°	112,8°	115,4°	219,0
3.	0,1142	0,685°	112,0°	114,6°	193,6

Mittel der Konstante: 209,5.

9. Anilin.

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.
Molekulargewicht des Anilins: 93,1.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Konstante
1.	0,1038	0,970°	113,4°	115,7°	217,5
2.	0,1074	0,927°	112,4°	114,8°	200,9
3.	0,1061	0,853°	111,5°	113,8°	187,1

Mittel der Konstante: 201,8.

10. Phenylsenfol.

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.
Molekulargewicht des Phenylsenfols: 135,2.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Konstante
1.	0,1416	0,982°	113,2°	115,6°	234,4
2.	0,1093	0,763°	112,3°	114,6°	236,0
3.	0,1157	0,729°	111,5°	113,9°	213,0

Mittel der Konstante: 227,8.

Da diese Konstante höher liegt als die aus den bisherigen Versuchen resultierende, wurde bei der Wiederholung des Versuchs das Phenylsenfol vor der Bestimmung fraktioniert und nur der mittlere Teil (220°) der Fraktion zur Bestimmung verwandt.

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.
Molekulargewicht des Phenylsenfols: 135,2.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Konstante
1.	0,0974	0,695°	113,3°	115,7°	241,2
2.	0,1015	0,702°	112,6°	115,0°	233,8
3.	0,1009	0,665°	111,9°	114,3°	222,8
4.	0,1032	0,623°	111,2°	113,6°	204,0

Mittel der Konstante: 225,5.

Es konnte nicht ohne weiteres festgestellt werden, aus welchem Grunde die Konstante höher als bisher erhalten wurde.

11. α-Thiophencarbonsäure.

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.
Molekulargewicht der α-Thiophencarbonsäure: 128,1.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Konstante
1.	0,0981	0,467°	113,3°	115,3°	152,5
2.	0,1001	0,329°	113,0°	114,8°	105,3
3.	0,0987	0,307°	112,6°	114,5°	99,6

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.
Molekulargewicht der α-Thiophencarbonsäure: 128,1.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Konstante
1.	0,0978	0,449°	113,5°	115,5°	147,0
2.	0,0997	0,390°	113,1°	115,0°	125,3
3.	0,0999	0,319°	112,7°	114,6°	102,3

Wie bei der Bestimmung mit Naphtoësäure, so trat auch hier eine sehr viel niedrigere Konstante auf.

12. Arsentrisulfid. ($As_2S_3 = 246,2$).

Bei dieser Bestimmung wurde das Molekulargewicht bestimmt aus der Konstante des Schwefels gleich 205,0.

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Mol.-Gew.
1.	0,0530	0,194°	113,5°	116,0°	224,0
2.	0,0510	0,095°	113,5°	115,8°	440,2
3.	0,0534	0,077°	113,5°	115,7°	568,7

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Mol.-Gew.
1.	0,0540	0,149°	113,8°	116,0°	297,2
2.	0,0364	0,070°	113,7°	115,8°	426,4

Gewicht des Lösungsmittels: 25,30 g.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Mol.-Gew.
1.	0,0686	0,185°	113,8°	115,8°	304,1
2.	0,0677	0,107°	113,7°	115,7°	518,8

Da die Löslichkeit des Arsentrisulfids eine sehr geringe war, sind die Resultate bei den geringen Mengen, die angewandt wurden, wohl nicht ganz zuverlässig und lassen nicht einen bestimmten Schluß auf das tatsächliche Molekulargewicht zu.

13. Selenchlorid ($SeCl_4 = 220,9$).

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.
Molekularkonstante des Schwefels: 205,0.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Mol.-Gew.
1.	0,1126	0,687°	113,5°	115,7°	134,4
2.	0,1013	0,769°	112,8°	115,0°	108,0
3.	0,1031	0,767°	112,0°	114,2°	110,2

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Mol.-Gew.
1.	0,0894	0,511°	113,3°	115,6°	143,5
2.	0,1106	0,862°	112,8°	115,1°	105,2
3.	0,1137	0,948°	111,9°	114,2°	98,3

Da das Molekulargewicht des Selenchlorids $Se\,Cl_4 = 220{,}9$ beträgt, die erhaltenen Werte aber beträchtlich zu niedrig sind, war anzunehmen, daß das Selenchlorid sich zersetzte, $Se_2\,Cl_2$ bildete und das freie Chlor mit Schwefel Schwefelchlorür gab nach folgender Gleichung:

$$2Se\,Cl_4 + 6S = Se_2\,Cl_2 + 3S_2\,Cl_2.$$

Versuche noch weitere Sulfide in Schwefel zu lösen, mißlangen; desgleichen gelang es nicht, Benzolsäure, Salicylsäure, Camphersäure, Essigsäure, Campher (sehr schwer löslich) in Schwefel zu lösen; auch bei Proben mit α- und β-Naphtalinsulfosäure, β-Naphtoësäure ergab sich kein Resultat.

14. Bromoform.

Um bei den Versuchen für den Schwefel eine versuchstechnisch brauchbare Konstante bei kryoskopischen Bestimmungen zu erhalten, wurden außer den bereits behandelten Substanzen auch noch Versuche mit Bromoform und Bromkamphersulfosäure angestellt. Während Bromoform im wesentlichen die bis dahin erzielten Ergebnisse bestätigte, ließ sich Bromkamphersulfosäure, anscheinend infolge Zersetzung nicht verwerten.

Die Versuche ergaben:

1. Versuch.

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g (L).

Molekulargewicht des Bromoforms: M = 252,9.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Konstante
1.	0,1958	0,637°	113,2°	115,5°	205,7
2.	0,1602	0,592°	112,5°	115,0°	233,6
3.	0,2533	0,910°	111,8°	114,0°	227,1

2. Versuch.

Gewicht des Lösungsmittels: L = 25,00 g.
Molekulargewicht des Bromoforms: 252,9 (M).

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Konstante
1.	0,1579	0,573°	113,5°	116,0°	229,4
2.	0,1801	0,692°	112,8°	115,5°	242,9
3.	0,1669	0,618°	112,2°	114,8°	234,1

3. Versuch.

Molekulargewicht des Bromoforms: 252,9 (M).
Gewicht des Lösungsmittels: L = 25,00 g.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Konstante
1.	0,1872	0,705°	113,2°	115,0°	238,1
2.	0,1866	0,653°	112,5°	114,2°	221,3
3.	0,1655	0,623°	111,9°	113,5°	238,0
4.	0,2071	0,733°	111,0°	112,8°	223,8

Die Konstante des Schwefels ist bei Bromoform im allgemeinen etwas höher als bei den bisherigen Versuchen. Es konnte nicht ohne weiteres festgestellt werden, ob dies in Eigenschaften des Bromoforms oder in Unzulänglichkeiten der Versuchsanordnung seinen Grund hatte.

In Ergänzung der bereits früher (auf Seite 6) unternommenen Versuche, eine schnellere Gefrierpunktskonstanz zu erhalten, wurden nochmals Versuche angestellt, um innerhalb 2 Stunden Gefrierpunkte von so weitgehender Konstanz zu erhalten, daß eine kryoskopische Bestimmung sich ausführen ließ. In einem Kupferkessel mit eingelassenen Löchern zum Einsetzen der Gefrierrohre wurden vier Rohre mit je 25 g Schwefel in siedendem m-Xylol (140°) erhitzt und nach verschieden langer Zeit ausgegossen und am nächsten Tage der Gehalt an amorphem Schwefel bestimmt.

Nach Smith[8]) und seinen Mitarbeitern beträgt der Gehalt an amorpher Modifikation für Schwefel, der bis zur Erreichung des natürlichen Gefrierpunktes, also bis zur Gefrierpunktskonstanz erhitzt war, ca. 3,4—3,6 %. Die Bestimmung des amorphen Schwefels geschah in der von Smith angegebenen Weise durch Extraktion im Soxleth mit kaltem Schwefelkohlenstoff.

[8]) Zeitschr. f. physikal. Chemie 42. 1903. 476.

Die Ergebnisse waren:

Es wurde ausgegossen: das 1. Gefrierrohr nach 1 Stunde,
„ 2. „ „ 1¼ „
„ 3. „ „ 1½ „
„ 4. „ „ 1¾ „

Die Extraktionen dieser vier Portionen Schwefel ergaben:

	Menge angewendeten Schwefels	Menge amorphen Schwefels	%-Gehalt an amorphem Schwefel
1.	10,1811 g	0,2357 g	2,315 %
2.	8,9353 „	0,3182 „	3,561 „
3.	10,9928 „	0,4619 „	4,202 „
4.	12,4926 „	0,8599 „	6,883 „

Also mußte der Schwefel in dem Siedekessel etwa 1¼ Stunde erhitzt und geschmolzen werden, um schnelle Gefrierpunktskonstanz zu erhalten.

Das Nähere über Extraktionen und amorphen Schwefel folgt in dem dritten Teil dieser Arbeit.

Endlich wurde noch ein Versuch zur Bestimmung des natürlichen Gefrierpunktes des Schwefels unternommen. Der Schwefel wurde wie bei allen kryoskopischen Bestimmungen bis zur Gefrierpunktskonstanz erhitzt. Dabei betrug die Einstellung an dem benutzten Beckmann-Thermometer 3,319°. Hierauf wurde das Beckmann-Thermometer gegen ein vorgewärmtes in hundertstel Grade geteiltes Thermometer, das von der Firma C. Richter, Berlin NW., geliefert war, ausgewechselt und dann mehrmals der absolute natürliche Gefrierpunkt des Schwefels durch Impfen in der angegebenen Weise mittels Platindraht festgestellt. Das Ergebnis war im Großen und Ganzen mit dem von Smith gefundenen Gefrierpunkt (114,5°) übereinstimmend. Die Abweichungen erklären sich durch Unzulänglichkeiten der Apparatur:

Außentemperatur des Siedebades	Gefrierpunkt
115,18°	114,71°
115,31°	114,69°

Mittel: 114,70°.

Dieses Resultat ließ sich noch in folgender Weise bestätigen: Es wurde am Beckmann-Thermometer der Gefrierpunkt abgelesen und dann das Thermometer mit dem Richterschen

Thermometer im Schmelzpunktbestimmungsapparat verglichen. Es ergab sich als natürlicher Erstarrungspunkt 114,3—114,4°.

II. Verhalten von Schwefel zu Selen und Jod.

Im Vorhergehenden wurde gezeigt, daß der Schwefel trotz seiner Neigung, allotrope Modifikationen zu bilden, sehr wohl nach genügend langem Erhitzen zu kryoskopischen Versuchen verwendbar ist, — die Konstante liegt zwischen 205 und 215 — und daß die Ergebnisse zuverlässig genug sind, um Folgerungen daraus zu ziehen.

Es war nun von Interesse festzustellen, in wieweit Jod und Selen resp. Mischungen von Jod und Selen, die zusammengeschmolzen worden waren, Abweichungen von den bestehenden normalen Verhältnissen bei kryoskopischen Bestimmungen mit Schwefel als Lösungsmittel hervorzurufen in der Lage waren. Denn durch solche, etwa abweichende Ergebnisse war eine Klärung der seit Olivari[9]) und Hanslian[10]) - Beckmann strittigen Frage nach der mutmaßlichen Verbindung zwischen Jod und Selen zu erwarten.

Die zu den Versuchen angewandte Apparatur war die gleiche, wie bei den bereits beschriebenen Versuchen; ebenso wurden die Versuchsbedingungen nicht abgeändert.

Die Versuche mit Jod ergaben folgendes Resultat, wobei die Konstante des Schwefels mit 210 angenommen und das Ausfrieren auf die bereits beschriebene Weise mit dem Platindraht eingeleitet wurde.

Gewicht des Lösungsmittels: 25,51 g.
Konstante des Schwefels: 210.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Mol.-Gewicht
1.	0,1063	0,305°	113,5°	116,0°	286,9
2.	0,1240	0,358°	113,2°	115,5°	285,1
3.	0,1451	0,499°	112,8°	115,2°	239,4
4.	0,1438	0,456°	112,3°	114,7°	259,6

Mittel des Molekulargewichts: 267,7 ($J_2 = 253{,}84$).

[9]) Rend. Acc. Linc. 17II Ser. 5. 1908. 516 und Zentralblatt 3, 68. 1909; I, 1, 341.

[10]) Hanslian: Dissertation I über die Verbindungen des Selens mit Chlor und Brom. II Molekulargewichtsbestimmungen in gefrierendem und siedendem Jod. Leipzig. 1910.

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.
Konstante des Schwefels: 210.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Mol.-Gewicht
1.	0,2390	0,780°	114,0°	116,0°	257,4
2.	0,2303	0,729°	113,2°	115,2°	265,4
3.	0,2317	0,776°	112,5°	114,5°	250,8
4.	0,2252	0,748°	111,7°	113,8°	252,9

Mittel des Molekulargewichts: 256,6 ($J_2 = 253{,}84$).

Wenn auch die erste Serie nicht ganz genau ist, so sehen wir doch aus diesen beiden Versuchsreihen, daß das Jod an den bestehenden Verhältnissen nichts ändert und normale Werte gibt.

Was die Bestimmungen mit Selen angeht, so sind hier die Verhältnisse wesentlich anders. Es wurde zuerst auf Grund der schlechten Löslichkeit des Selens in Schwefel versucht, Schwefel mit Selen einzutragen, und zwar wurden zwei verschiedene Mischungen zusammen geschmolzen, eine die 50% S und 50% Se, und die andere, die 90% S und nur 10% Se enthielt. Die Resultate waren indessen völlig unzulänglich.

Nunmehr wurde Schwefel und Selen zusammengeschmolzen und zwar auf 2,5 g Selen 10 g Schwefel. Mit dieser Mischung wurden bessere Ergebnisse erzielt, die insofern überraschend waren, als statt der erwarteten Gefrierpunktserniedrigungen Erhöhungen auftraten. Es wurde angenommen, daß infolge Bildung von Mischkristallen diese Abweichung eintrat. Wurde nach Eintragung der Se-S-Mischung Diphenyl als Substanz verwendet, um die Konstante des Schwefels zu kontrollieren, so ergab sich die für Schwefel normale Konstante. Diese Kontrolle war deshalb nötig, da möglicherweise durch den mit dem Selen eingetragenen Schwefel, so gering auch die Mengen waren, die Einstellung der Gleichgewichtslage des Lösungsmittels empfindlich gestört wurde. Diese Befürchtung erwies sich indessen als grundlos.

Wurde alsdann Jod eingetragen, so ergab sich wiederum die für Schwefel normale Konstante; also keine Veränderung in den bestehenden Gleichgewichtsverhältnissen; was den Schluß rechtfertigte, daß zwischen Selur und Jod keine Verbindung eintritt.

Die Resultate waren folgende:

I. Versuchsserie.

a) Bestimmung der Erhöhung des Selens.

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.

Substanz: Mischung Se + S (2,5 Se 10S).

Substanz (addiert)	Menge Se	Erhöhung
1. 0,9895	0,1979	0,380°
2. 1,9794	0,3959	0,366°

(Gesamtmenge bestimmt nach 2 Tagen.)

Trotz der zweiten Portion S + Se hatte sich nach 2 Tagen gegen die erste Erhöhung eine minimale Erniedrigung eingestellt: was sich daraus erklären läßt, daß durch den in der Mischung S + Se enthaltenen Schwefel das Gleichgewicht des Lösungsmittels nur langsam eingetreten war.

b) Bestimmung der Konstante des Schwefels mit Jod.

Gewicht des Lösungsmittels: 26,98 g.

Substanz: Jod ($J_2 = 254$).

Gehalt an S: 26,58 g. Gehalt an Se: 0,3959 g.

			bei Außentemperatur		
	Substanz	Erniedrigung	gefroren	geschmolzen	Konstante
1.	0,1361	0,362°	114,0°	116,0°	179,6
2.	0,0984	0,318°	113,7°	115,6°	218,2
3.	0,0947	0,304°	113,3°	115,2°	216,7

c) Bestimmung der Konstante mit Diphenyl.

Gewicht des Lösungsmittels: 26,58 g.

Substanz: Diphenyl M = 154,1.

			bei Außentemperatur		
	Substanz	Erniedrigung	gefroren	geschmolzen	Konstante
1.	0,1355	0,675°	112,6°	115,2°	204,0
2.	0,1125	0,555°	112,0°	114,5°	202,1
3.	0,0842	0,408°	111,6°	114,0°	198,5

II. Versuchsserie.

a) Bestimmung der Erhöhungen des Selens.

Gefrierpunkt des Schwefels: 4,718°.

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.

Substanz (addiert)	Menge Se	Erhöhung
1. 1,0995	0,2199	0,314°
2. 1,6046	0,3209	0,303°

(Gesamtmenge bestimmt nach 24 Stunden.)

b) Bestimmung der Konstante mit Jod.
Gewicht des Lösungsmittels: 26,28 g.
Substanz: Jod ($J_2 = 254$).

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Konstante
1.	0,0890	0,278°	113,7°	116,0°	208,5
2.	0,1013	0,346°	113,3°	115,7°	228,0
3.	0,1139	0,371°	113,0°	115,3°	217,4

c) Bestimmung der Konstante mit Diphenyl.
Gewicht des Lösungsmittels: 26,28 g.
Substanz: Diphenyl M = 154,1.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Konstante
1.	0,1144	0,611°	112,4°	115,0°	216,3
2.	0,1358	0,694°	111,7°	114,4°	207,0

Aus den vorstehenden zwei Versuchsserien ergibt sich also folgendes:

1. Trägt man eine bei 448° zusammengeschmolzene Mischung von Selen und Schwefel in flüssigen Schwefel ein, so treten an Stelle von Gefrierpunktserniedrigungen Erhöhungen ein.
2. Bestimmt man alsdann mit Jod die Konstante des Schwefels, so ergibt sich die normale Konstante. Das läßt darauf schließen, daß Se und Jod keine Verbindung eingehen.
3. Eine Kontrollbestimmung der Konstante mit Diphenyl als Substanz ergibt wiederum die normale Konstante.

Es wurden alsdann Versuche gemacht, direkt rotes amorphes Selen einzutragen, um festzustellen, in wie weit dann Abweichungen von den zuletzt erhaltenen Resultaten eintreten würden. Dieses war nicht der Fall. Auch direkt traten Erhöhungen des Gefrierpunktes ein, ebenso waren bei Bestimmung der Konstante mit Jod und dann mit Diphenyl die Ergebnisse den obigen analog.

Es wurden ferner eine Reihe Bestimmungen mit zusammen geschmolzenen Mengen Jod-Selen gemacht. Eine hierzu hergestellte Mischung hatte auf Grund mehrerer Analysen einen Gehalt von

74,23% Jod,
25,77% Selen.

Diese Analysen wurden ausgeführt, indem die Substanz bis zur Gewichtskonstanz nach vorherigem feinen Pulvern im Trockenschrank auf ca. 110—112° erhitzt worden war, wobei alles Jod flüchtig davonging.

Mit dieser Mischung wurden folgende Bestimmungen ausgeführt:

1. Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.
Konstante des Schwefels: 210,0.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Mol.-Gew.
1.	0,2501	0,580°	113,5°	116,0°	353,6
2.	0,2512	0,614°	112,9°	115,5°	335,5
3.	0,2546	0,627°	112,3°	114,9°	333,0
4.	0,2495	0,577°	111,7°	114,3°	354,6

2. Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.
Konstante des Schwefels: 210,0.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Mol.-Gew.
1.	0,2482	0,590°	113,4°	115,7°	345,0
2.	0,2497	0,516°	112,8°	115,1°	332,4
3.	0,2509	0,598°	112,1°	114,5°	344,0

Kontrollbestimmung der Konstanten mit Diphenyl.
Molekulargewicht des Diphenyls: 154,1.
Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.

	Substanz	Erniedrigung	bei Außentemperatur gefroren	geschmolzen	Konstante
1.	0,1378	0,789°	111,3°	113,8°	220,6
2.	0,1338	0,679°	110,6°	113,0°	195,5

Es ergab sich also die normale Konstante.

Nunmehr wurde aus der ersten Bestimmung der obigen ersten Versuchsserie folgende Berechnung angestellt.

Die angewendete Substanz von 0,2501 g mußte nach der Analyse 74,23% Jod und 25,77% Selen enthalten, was 0,1856 g Jod und 0,0645 g Selen entspricht. Die Erniedrigung, die die Mischung hervorgerufen hatte, war 0,580°. Es wurde jetzt die Erniedrigung berechnet, die das Jod gegeben hätte, wenn es allein in den Schwefel eingetragen wäre. Das Molekulargewicht von Jod ist 254, die Kon-

stante des Schwefels 210. Die Substanz enthielt, wie auseinandergesetzt:

0,742% J
0,258% Se } berechnet auf Menge Schwefel (25,00 g).

Nach der Formel:

$$\Delta = \frac{K\,\%}{M}$$

ist dann:

$$\Delta \text{ Jod} = \frac{210 \cdot 0{,}742}{254} = 0{,}613^{0}$$

Aus der zweiten Versuchsserie auf Seite 18 ergab sich, daß 0,3209 g Se eine Erhöhung von 0,303° gaben, was einen Gehalt von 1,283% Selen auf 25,00 g Schwefel entspricht.

Wenn 1,283% eine Erhöhung von 0,303° geben, so geben 1% Se eine Erhöhung von 0,236°.

Es waren nun 0,258% Se in unserer Mischung enthalten, und analog entsprachen diese einer Erhöhung von 0,061°, was von dem oben berechneten Wert zu subtrahieren ist, da durch das Selen der Gefrierpunkt des Schwefels eine Veränderung um die durch das Selen bedingte Erhöhung erfahren hatte. Es ergibt sich dann:

$$\begin{array}{r} 0{,}613 \\ 0{,}061 \\ \hline 0{,}552^{0} \end{array}$$

Beobachtet war eine Erniedrigung von 0,580°, so daß also die Bestimmung innerhalb der anzunehmenden experimentellen Fehler stimmte.

Eine andere zusammengeschmolzene Mischung Jod-Selen enthielt nach den in gleicher Weise wie vorher ausgeführten Analysen:

60,17% Jod
39,83% Selen.

Mit dieser Mischung wurden folgende Bestimmungen gemacht:

1. Gewicht des Lösungsmittels: 25,6 g.

Konstante 210.

	Substanz	% Subst.	% Jod	% Selen	Erniedrig.	Mol.-Gew.
1.	0,2553	1,02%	0,63%	0,39%	0,404°	518,2
2.	0,2520	2,03%	1,25%	0,78%	0,429°	481,7
3.	0,2509	3,032%	1,87%	1,16%	0,427°	482,0

Kontrollbestimmung der Konstante mit Diphenyl.

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.

Substanz: Diphenyl M = 154,1.

	Substanz	Erniedrigung	Konstante
1.	0,1427	0,806°	217,7
2.	0,1024	0,510°	191,9

2. Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.

Gefrierpunkt: 4,569°.

Konstante 205.

	Substanz	% Subst.	% Jod	% Selen	Erniedrig.	Mol.-Gew.
1.	0,2546	1,02%	0,628%	0,392%	0,405°	515,5
2.	0,2496	2,02%	1,24%	0,78%	0,470°	435,5
3.	0,2509	3,02%	1,86%	1,16%	0,496°	414,8

Kontrollbestimmung der Konstante mit Diphenyl.

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.

Gefrierpunkt: 3,177°. Molekulargewicht: 154,1.

	Substanz	Erniedrigung	Konstante
1.	0,1408	0,781°	213,7
2.	0,1267	0,651°	197,9

Aus der ersten Bestimmung der obigen ersten Versuchsserie wurde nun berechnet, daß auf Grund der Jod-Selen-Analysen die angewandte Substanz (0,2553 g) 0,1536 Jod und 0,1017 g Selen enthielt, was einem Prozentgehalt von 0,614% Jod und 0,407% Selen entspricht auf 25,0 g Schwefel.

Nach der Formel:

$$\Delta = \frac{K \cdot {}^0/_0}{M}$$

ist die Erniedrigung für Jod allein, wenn M = 254 (J_2) und K = 210 ist:

$$\Delta \text{ Jod} = \frac{210 \cdot {}^0/_0}{254} = 0{,}508°.$$

Da, wie bereits gezeigt, nur 0,3209 g Se einer Erhöhung von 0,303° entsprechen, was auf 25 g Schwefel einem Prozentgehalt von 1,283 gleichkommt, analog 1% Selen — 0,236° Erhöhung entspricht, macht das für diesen Versuch bei 0,407% eine Erhöhung von 0,096° aus. Diese Menge muß von der oben für Jod allein berechneten Er-

niedrigung abgezogen werden, da durch die Erhöhung des Selens die tatsächlich abgelesene Erniedrigung von 0,404° ein falsches Bild gab. Es ist dann:

$$\begin{array}{r} 0{,}508 \\ -\ 0{,}096 \\ \hline 0{,}412^{0} \end{array}$$

Auch hier tritt also mit der Ablesung annähernd Uebereinstimmung ein.

Auf jeden Fall läßt sich aus den vorstehenden Versuchen und Bestimmungen schließen, daß die aus den Versuchen mit Selen-Schwefel-Mischungen und nachherigem Eintragen von Jod erhaltenen Resultate auch hier eine Bestätigung erfahren; wenigstens ist der Beweis erbracht, daß in flüssigem Schwefel Selen und Jod keine Verbindung eingehen, was aber nicht ausschließt, daß eine solche bei niedrigerer Temperatur bestehen kann.

Nachtrag zu den Erhöhungen in Schwefel durch Selen:

Um die Erhöhungen des Selens in gefrierendem Schwefel zu bestimmen, wurden noch folgende Versuche angestellt:

1. Versuch.

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g.

Subst.	% Selen a. Lösungsm.	gefr. bei	geschmolz. bei	Erhöhg.
0,3172 g	1,27%	114°	115,6°	0,275°

2. Versuch.

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g (L).

Subst.	% Selen a. Lösungsm.	gefr. bei	geschmolz. bei	Erhöhg.
0,1521 g	0,608%	114,0°	115,75°	0,173°

3. Versuch.

Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g (L).

Subst.	% Selen a. Lösungsm.	gefr. bei	geschmolz. bei	Erhöhg.
0,1513 g	0,605%	114°	115,6°	0,148°

Hansian[11]) fand bei den Versuchen, die Frage der Existenz von Selen-Jod-Verbindungen im Gegensatz zu Pellin und Pedrina[12]) in bejahendem Sinne zu klären, mit Schmelz-

[11]) Dissertation 1910.
[12]) Rend. Acc. Linc. 17. II. S. 5. 1908. 78.

gemischen von Selen und Jod, daß beim Extrahieren mittels Schwefelkohlenstoff und Petroläther ca. 10% Jod zurückgehalten wurden, während bei Gemischen von Schwefel-Jod durch Methylalkohol alles Jod in Lösung ging. Er schloß daraus, daß zwischen Selen und Jod Beziehungen bestehen müßten, die den Schluß auf eine Verbindung, wenigstens teilweise rechtfertigten.

Demgegenüber haben bereits E. Beckmann und E. Grünthal[13]) darauf hingewiesen, daß der Jodgehalt des Rückstands beim Extrahieren von Selen-Jod-Mischungen schwankend sei, dagegen abhängig von der Art des Lösungsmittels, der Temperatur und Dauer der Extraktion.

Die Hanslian'sche Methode hat vor allem den Fehler, daß sie Vergleiche anstellt bei Versuchen, die er mit verschiedenen Lösungsmitteln ausführte, dazu kommt noch, daß durch den verschiedenen Siedepunkt dieser Lösungsmittel die Extraktionen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden.

Es wurden nun Nachprüfungen der Hanslian'schen Versuche vorgenommen, desgleichen die Versuche von E. Beckmann und E. Grünthal wiederholt.

Als erstes Lösungsmittel wurde Chloroform angewendet.

Die Ergebnisse waren ähnlich denjenigen, die E. Beckmann und E. Grünthal erzielten, wobei aber in der Kälte extrahiert wurde.

I. Jod-Schwefel

(zusammengeschmolzen im 50%igen Atomgewichtsverhältnis).

Lösungsmittel: Chloroform (5 × 100 ccm im Soxleth).

Angewandte Menge: 2,1851 g.

Titration der Jod-Chloroformlösung:

Verbraucht $\frac{n}{10}$. $Na_2S_2O_3$: 133,71 ccm, dies entspricht 1,698 g Jod, während theoretisch 1,745 g Jod in der angewandten Menge enthalten sein sollten. In dem Rückstand, der mehrere Stunden im Trockenschrank auf 90° erhitzt wurde, konnte durch Gewichtsabnahme kein Jod mehr festgestellt werden. Der Unterschied zwischen der praktisch mittels Titration erhaltenen Jodmenge und der theoretisch berechneten erklärt sich daraus, daß ein Teil des Jodes beim Zusammenschmelzen sich verflüchtigt hatte.

[13]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 84. 1913. 97—102.

II. Jod-Selen

(zusammengeschmolzen im 50%igen Atomgewichtsverhältnis).

Lösungsmittel: Chloroform (5 × 100 ccm im Soxleth).

Angewandte Menge: 3,8008 g.

Titration der Jod-Chloroformlösung:

Verbraucht $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$: 169,53 ccm; dies entspricht 2,153 g Jod, während theoretisch 2,343 g Jod berechnet wurden. Der Rückstand von 1,5656 g ergab nach mehrstündigem Erhitzen im Trockenschrank auf 90° einen Gehalt von 1,4997 g Schwefel, so daß sich also noch etwa 0,0659 g Jod hatte austreiben lassen, was ungefähr 4,21% entspricht. Die Differenz, die bleibt, geht einerseits auf Konto des beim Zusammenschmelzen sich ergebenden Fehlers, andererseits erklärt sie sich daraus, daß, um konstante gleiche Verhältnisse zu haben, nur auf 90° erhitzt wurde, während nach E. Beckmann und E. Grünthal erst bei 100—110° alles Jod vertrieben wird. Dadurch stellt sich der Prozentgehalt des zurückgehaltenen Jods etwas höher, etwa 5%. Dies würde somit die Beobachtungen von E. Beckmann und E. Grünthal bestätigen, die etwa 4,9% gefunden haben.

Versuche mit Petroläther gaben nur schlechte Resultate, da sowohl bei Jodschwefel wie Jod-Selen-Schmelzgemischen beträchtliche Jodmengen zurückgehalten wurden. Da Jod in Petroläther schlecht löslich ist, erklären sich wahrscheinlich hieraus die abweichenden Ergebnisse.

Dagegen wurden mit Methylalkohol gute Resultate erzielt. Diese waren:

I. Jod-Schwefel

(zusammengeschmolzen im 50%igen Atomgewichtsverhältnis).

Lösungsmittel: Methylalkohol (3 × 100 ccm im Soxleth).

Angewandte Menge: 2,2935 g.

Titration der Jod-Methylalkohollösung:

Verbraucht $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$: 124,65 cm; dies entspricht 1,583 g Jod, während theoretisch allerdings 1,831 g Jod in der Mischung enthalten sein sollten. Der Rückstand von 0,4078 g enthielt trotz stundenlangen Erhitzens auf 90° im Trockenschrank nur noch Spuren von Jod, so daß von einer völligen Extraktion gesprochen werden kann.

Die große Differenz zwischen praktisch erhaltener und theoretisch berechneter Jodmenge erklärt sich aus dem chemischen Einwirken von Jod auf Methylalkohol und dem beim Zusammenschmelzen der Mischung entstandenen Verlust an Jod.

II. Jod-Selen.

(zusammengeschmolzen im 50%igen Atomgewichtsverhältnis).

Lösungsmittel: Methylalkohol (3 × 100 ccm im Soxleth).

Angewandte Menge: 3,0872 g.

Titration der Jod-Methylalkohollösung:

Verbraucht $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$: 132,38 ccm; dies entspricht 1,6812 g Jod, während theoretisch 1,9033 g Jod berechnet wurden. Der Rückstand von 1,1984 g ergab nach mehrstündigem Erhitzen auf 110° im Paraffintrockenschrank einen Verlust von 0,0597 g Jod, was etwa 4,98% entspricht und damit sowohl den Versuch mit Chloroform wie die Ergebnisse von E. Beckmann und E. Grünthal bestätigt. Das übrig bleibende Defizit von 0,2176 g geht auf Kosten der chemischen Veränderung des Jods durch Methylalkohol.

Bestimmungen dieser Art wurden noch mehrmals wiederholt und ergaben eine Bestätigung vorstehender Resultate, nach denen tatsächlich bei Jod-Schwefel-Schmelzgemischen gar kein Jod oder nur sehr wenig zurückgehalten wurde, während bei Jod-Selen-Legierungen etwa 5% Jod zurückgehalten wurden. Hieraus auf eine Verbindung zwischen Jod und Selen zu schließen, ist jedoch keineswegs berechtigt. Wenn auch tatsächlich eine gewisse Neigung des Selens zum Festhalten von Jod besteht, so scheinen diese Kräfte doch rein mechanischer Art zu sein und nicht in irgend welchen Beziehungen chemischer Natur begründet. Wahrscheinlich hat das Selen beim Zusammenschmelzen mit Jod die Tendenz gewisse Jodmengen einzukapseln und diese werden sich natürlicherweise jeder Extraktion entziehen können. Sie werden erst ausgetrieben, wenn durch langes Erhitzen auf 110° unter gleichzeitigem und häufigen Zerstoßen mittels Spatel der Rückstand aufgeschlossen wird. Für die Annahme, daß zwischen Jod und Selen keine chemischen Beziehungen bestehen, sprechen auch die vorher unternommenen Versuche und die Versuche von E. Beckmann und O. Faust.[14])

[14]) E. Beckmann u. O. Faust, Ztschr. f. anorgan. Chemie. 84. 1913. 103.

III. Allotropische Umwandlungen des Schwefels.

Nach den Angaben von Smith[15]) und seinen Mitarbeitern enthält der Schwefel, der bei 114,5° schmilzt, ungefähr 3,4% amorphen in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel. Smith wandte folgende Methode zur Bestimmung des S_μ an: Der bei 114,5° schmelzende Schwefel wurde in eine kalte Porzellanschale ausgegossen und am nächsten Tage mit kaltem Schwefelkohlenstoff im Soxleth extrahiert. Smith teilte jeden Versuch in 3 Portionen von je ca. 10 g, und die Resultate sollen nicht mehr als etwa 0,5% geschwankt haben. Smith extrahierte stets erst am folgenden Tage, weil nach seinen Beobachtungen beim sofortigen Extrahieren ölige Tropfen von S_μ durch die Hülse hindurchgingen und so der Gehalt an S_μ nicht konstante Resultate gab.

Bei der Nachprüfung dieser Angaben wurden durch Abänderung der Versuchsbedingungen zum Teil verschiedene und von den Smith'schen Ergebnissen abweichende Resultate erzielt. Es wurde festgestellt, daß durch Abkühlen des flüssigen Schwefels in der kalten Porzellanschale allerdings am ehesten konstante Ergebnisse erhalten wurden, während bei dem Abkühlen an einer großen Nickelschale dies nicht stattfand, zum Teil wohl infolge von Verbindungen, die der heiße Schwefel mit dem Nickel einging. Auch durch Abkühlen in Eiswasser waren wie bei Smith die Resultate sehr verschieden. Da es bei den Versuchen darauf ankam, sofort und schnell abzukühlen, wurde versucht, den Schwefel durch eine Kapillare in möglichst dünnem Strahl ausfließen zu lassen, damit bei der schlechten Wärmeleitung des Schwefels ein Einschließen noch flüssigen Schwefels durch bereits erstarrten vermieden wurde.

Versuche statt der Hülsen (Schleicher und Schüll) gewogene Filter zu nehmen gaben kein besseres Ergebnis. Endlich schien es doch wichtig festzustellen, inwieweit der Gehalt an amorphen

---

[15]) Smith u. Holmes, Ztschr. f. physik. Chemie. 42. 1903. 469; 54. 1906. 257.
Smith, Holmes u. Hall, Ztschr. f. physik. Chemie. 52. 1905. 602.
Smith u. Carson, Ztschr. f. physik. Chemie. 57. 1907. 688; 61. 1908. 200; 77. 1911. 661.
Smith u. Brownlee, Ztschr. f. physik. Chemie. 61. 1908. 209.

Schwefel variierte bei Extraktion zu verschiedenen Zeiten und da stellte sich heraus, daß der Gehalt an S_μ der wie Smith angibt, sich stets erst nach einer bestimmten Zeit einstellte, bei sofortigem Extrahieren ganz anders war, als am folgenden Tage. Die Beobachtung mit den angeblichen öligen Tropfen konnte nicht gemacht werden.

Endlich wurde auch festgestellt, welchen Einfluß organische und anorganische Substanzen basischer Natur besaßen, um an den bestehenden Verhältnissen Veränderungen hervorzurufen und inwieweit das Molekulargewicht des Schwefels S_γ davon berührt wurde. Die ganzen Versuche gaben zum Teil überraschende Ergebnisse und waren wenig geeignet, die verworrenen Verhältnisse bei den allotropen Modifikationen des Schwefels restlos zu klären, so daß die Untersuchungen keineswegs als endgültig und abgeschlossen zu betrachten sind. Es folgen zuerst die Ergebnisse, die sich bei dem Bestimmen des Gehalts an amorphem Schwefel ergeben haben unter jeweiliger Berücksichtigung der veränderten Versuchsbedingungen.

Bestimmung des Gehalts an S_μ:

I. Eiswasser.

Der Schwefel wurde in einem am Boden mittels eingeschliffenen Stopfens verschlossenen Gefrierrohr bis zur Gefrierpunktskonstanz (114,5°) erhitzt. Durch Oeffnen des Stopfens ließ man den Schwefel schnell in einen mit Eiswasser gefüllten Zylinder auslaufen. Am folgenden Tage wurde pulverisiert, auf einem gewogenen Filter extrahiert, mit kaltem Schwefelkohlenstoff und nach dem Abfiltrieren mit Schwefelkohlenstoff und Aether ausgewaschen. Alsdann wurde im Exsikkator unter Evakuieren bis zur Gewichts-Konstanz getrocknet.

1. Abgewogene Menge Schwefel: 10,1943 g.
Gehalt an amorphem Schwefel: 0,3282 g.
%-Gehalt an S_μ: 3,22%.

2. Abgewogene Menge Schwefel: 10,0213 g.
Gehalt an amorphem Schwefel: 0,3773 g.
% Gehalt an S_μ: 3,76%.

3. Abgewogene Menge Schwefel: 10,3331 g.
Menge amorphen Schwefels: 0,3382 g.
% Gehalt an S_μ: 3,27%.
Mittel von 1—3 : 3,42% S_μ.

II. Abkühlung in Nickelschale.

Der Schwefel wurde wie bei den vorhergehenden Versuchen bis zur Gefrierpunktskonstanz erhitzt und dann durch Oeffnen des Stopfens auf einer Nickelschale schnell abgekühlt. Die Bestimmungen des amorphen Schwefels geschahen in der gleichen Weise wie bei I. Die Resultate waren indessen sehr verschieden. Auch unter Anwendung der von Smith angegebenen Korrektur,[16]) welche überhaupt an dem Resultat nur wenig änderte, waren keine übereinstimmenden verwertbaren Ergebnisse zu erhalten.

Nur ein Versuch ergab einen leidlich brauchbaren Wert:
Abgewogene Menge Schwefel: 7,5083 g.
Menge amorphen Schwefels: 0,2131 g.
% Gehalt an S_μ: 2,84%.
Andere Proben ergaben bei der Extraktion 2,56%, 2,52%, 1,69%.

III. Abkühlung in Porzellanschale.

Die regelmäßigsten Ergebnisse bei der Bestimmung des amorphen Schwefels wurden erhalten, wenn in der von Smith angegebenen, oben bereits beschriebenen Weise extrahiert wurde.

	Menge abgewog. Schwefels	Menge amorph. Schwefels	%-Gehalt S
1.	10,9437	0,3388*)	3,10%
2.	12,2419	0,3646*)	2,98%
3.	8,2533	0,2578*)	3,12%
4.	12,4111	0,4179	3,37%
5.	10,7136	0,3388	3,16%[17])
6.	10,3880	0,2863*)	2,76%
7.	7,8514	0,2636	3,357%[18])

*) einschließlich Korrektur für gelöst amorphen Schwefel.

Aus diesen Bestimmungen geht also hervor, daß im Großen und Ganzen die Smith'schen Angaben mit 3,4—3,6% etwas zu hoch gegriffen sind für den Fall, daß an dem auf das Ausgießen folgenden Tage extrahiert wird. Doch wenn man nicht stets eine gleich lange

[16]) Zeitschr. für physik. Chemie 42. 1903. S. 476.
[17]) Siehe Versuch S. 30.
[18]) Siehe Versuch S. 31.

Zeit zwischen Ausgießen und Extrahieren verstreichen läßt, ergeben sich abweichende Verhältnisse und zwar derart, daß, wenn man zu früh extrahiert, der Gehalt an amorphem Schwefel ein niedrigerer ist, als nach Smith angenommen wurde. Es lag daher die Vermutung nahe, daß primär, d. h. gleich nach dem Ausgießen kein amorpher Schwefel vorhanden ist, daß dieser hingegen sich erst nach dem Ausgießen, möglicherweise infolge noch ungeklärter katalytischer Vorgänge bildet. Es wurden daher in dieser Richtung eine Reihe Versuche qualitativer und quantitativer Natur unternommen, welche diese Vermutung bestätigten.

Es wurde Schwefel in einem Siedekessel auf 140° (Xylol) eine Stunde lang erhitzt. Der hierauf ausgegossene Schwefel wurde alsdann in drei Reagenzgläsern zu verschiedenen Zeiten 1. gleich nach dem Ausgießen, 2. 1 Tag später, 3. 3 Tage später zu je 5 g mit je 10 ccm Schwefelkohlenstoff in der Kälte extrahiert. Es ergab sich:

Datum	Schwefel	Schwefelkohlenstoff	Gehalt an S
13. 2. 14	5 g	10 ccm	sehr wenig
14. 2. 14	5 g	10 ccm	viel } ungefähr
16. 2. 14	5 g	10 ccm	viel } gleich

Dieser rein qualitative Versuch ergab bereits aus dem Augenschein einen begründeten Anhalt für die Annahme, daß primär gar kein oder nur wenig amorpher Schwefel vorhanden war.

Viel augenfälliger wurde die Sache jedoch quantitativ.

Es wurden in der gewohnten Weise 25 g Schwefel bis zur Gefrierpunktskonstanz erhitzt; d. h. bis der konstante Gefrierpunkt mit dem natürlichen Gefrierpunkt des Schwefels übereinstimmte.

Es wurde alsdann eine Extraktion gleich nach dem Ausgießen, die zweite 24 Stunden später unternommen. Das Ergebnis war:

Angewendeter Schwefel	amorpher Schwefel	%-Gehalt an S μ
1. Extraktion 3,6135 g	0,0082 g	0,02%
2. Extraktion 10,7136 g	0,3388 g	3,162%

Von öligen Tropfen, die Smith und seine Mitarbeiter beobachtet haben wollen und die eine sofortige Extraktion nach dem Ausgießen unmöglich machen sollten, wurde nichts bemerkt. Der einzige Unterschied prinzipieller Natur war folgender: der

Schwefel, der gleich nach dem Ausgießen extrahiert wurde, ließ sich sehr schlecht pulverisieren und fühlte sich fettig an, während der Schwefel, der 24 Stunden später extrahiert wurde, und von der gleichen Portion herrührte, nicht mehr fettig war und sich sehr gut fein pulverisieren ließ, eine Beobachtung, die auch bei den nachfolgenden Versuchen gemacht wurde.

Ein zweiter Versuch ergab:

Angewandter Schwefel	amorpher Schwefel	% Gehalt
1. Extraktion 3,2234 g	0,0023 g	0,07%
2. Extraktion 4,9008 g	0,1015 g	2,07%
3. Extraktion 6,093 g	0,1693 g	2,78%

Zeit der 1. Extraktion: gleich nach dem Ausgießen,
„ „ 2. Extraktion: 16 Stunden nach dem Ausgießen,
„ „ 3. Extraktion: 12 Tage nach dem Ausgießen.

Auch dieser Versuch beweist, daß primär kein amorpher Schwefel vorhanden ist.

Ein dritter Versuch ergab:

1. Extraktion: gleich nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 4,0866 g Menge S_μ: 0,0128 g
%-Gehalt S_μ: 0,313%.

2. Extraktion: 6 Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 6,1905 g Menge S_μ: 0,1178 g
%-Gehalt S_μ: 1,903%.

3. Extraktion: 22 Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 7,8514 g Menge S_μ: 0,2636 g.
%-Gehalt S_μ: 3,357%.

Weitere Versuche bestätigten die vorstehenden Ergebnisse:

Es wurden 25 g Schwefel in der üblichen Art bis zur Gefrierpunktskonstanz erhitzt. Indessen waren 100 ccm Schwefelkohlenstoff unter Rühren mittels Elektromotor auf 0° (Außenbad: Eis und Wasser) abgekühlt worden. Nach der Gefrierpunktskonstanz wurde jetzt der Schwefel so schnell wie möglich unter Rühren in den kalten Schwefelkohlenstoff gegossen. Der flüssige Schwefel löste sich momentan im Schwefelkohlenstoff und lieferte gar keinen amorphen Schwefel. Nach Abdunsten eines Teils der Lösung ließ man den jetzt auskristallisierten Schwefel bis zum folgenden Tage stehen und extrahierte alsdann im Soxleth.

Abgewogene Menge: 3,3309 g
Menge amorphen Schwefels: 0,0076 g
%-Gehalt S_μ: 0,228%.

Dieser Versuch wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß der Schwefel nach 1½stündigem Erhitzen auf 140° in feinem Strahl ausgegossen wurde.

Beim Eintragen in den auf 0° gekühlten Schwefelkohlenstoff (100 ccm) wurde sofort und glatt aller Schwefel gelöst; also war primär auch hier kein amorpher Schwefel vorhanden. Nach Abdunsten eines aliquoten Teils (50 ccm) ließ man den abgeschiedenen Schwefel bis zum folgenden Tage stehen und extrahierte alsdann nach Soxleth:

Menge angewendeten Schwefels: 7,8411 g
Menge amorphen Schwefels: 0,1344 g
%-Gehalt an S_μ: 1,714%.

Es scheint sich also beim Erhitzen auf 140° selbst nach vorherigem Lösen nachträglich erst amorpher Schwefel zu bilden.

Es wurden ferner Versuche angestellt, Schwefel, der konstanten Gefrierpunkt hatte, sofort nach dem Ausgießen zu Molekulargewichtsbestimmung in Schwefelkohlenstoff zu benutzen. Die Apparatur bestand aus einem Beckmann'schen Siedeapparat, der elektrisch geheizt und in ein Dewar'sches Gefäß als Wärmeschutz gesetzt wurde (1½ Amp. 9½ Volt). Es wurden infolge langsamen Lösens keine Pastillen gepreßt, sondern aus einem gewogenen, gebogenen Wägerohr die Substanz eingeführt.

Der Schwefel wurde, sofort nachdem er in die Porzellanschale ausgegossen war, zur Bestimmung benutzt.

1. Versuch:

Lösungsmittel: L = 21,58 g K = 23,7 g.

Substanz addiert	Erhöhungen addiert	Mol.-Gewicht
1. 0,1601	0,056°	314,0
2. 0,4113	0,162°	278,8
3. 0,7530	0,310°	266,8
4. 1,0994	0,454°	265,9

Mittel von 2—4: 270,5 ($S_\gamma = 256$).

Bei der Konzentrationsbestimmung wurde festgestellt, daß sich nur ein kleiner Teil der Substanz nicht gelöst hatte, welcher sich experimentell nicht feststellen ließ.

2. Versuch:

Lösungsmittel L = 21,4 g K = 23,7.

Substanz addiert	Erhöhungen addiert	Mol.-Gewicht
1. 0,3488	0,168°	229,9
2. 0,7269	0,340°	236,8
3. 1,1593	0,528°	243,2
4. 1,4724	0,662°	246,3

Mittel: 239,05 ($S_\gamma = 256$).

Konzentrationsbestimmung wie Versuch 1.

3. Versuch:

L = 19,45 g K = 23,7.

Substanz addiert	Erhöhungen addiert	Mol.-Gewicht
1. 0,3597	0,206°	212,8
2. 0,7238	0,388°	227,3
3. 1,0415	0,534°	237,7
4. 1,4519	0,722°	245,0

Mittel 2—4: 236,66 ($S_\gamma = 256,0$).

Aus den vorstehenden 3 Versuchsserien ist zu ersehen, daß das Molekulargewicht des Schwefels ungefähr gleich S_γ, dem normalen ist. Der Schwefel, der also gleich nach dem Ausgießen keinen amorphen Schwefel enthält, erleidet keine Abweichungen von dem normalen Molekulargewicht.

Ferner wurde noch ein Versuch angestellt, den Gehalt an amorphem Schwefel bei viskösem Schwefel zu verschiedenen Zeiten zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden 25 g Schwefel in einem Gefrierrohr aus Jenaer Glas, das unten in eine Kapillare, welche zugeschmolzen wurde, endigte, in dem mehrfach erwähnten Siedetopf geschmolzen. In dem Kessel befand sich siedendes Phemetol (172°). Sobald der Schwefel durch und durch zähflüssig geworden war, wurde er aus dem Gefrierrohr, nachdem der Kapillare die Spitze schnell abgesprengt worden war, mittels Druckluft in Eiswasser gepreßt. Es wurden jetzt zwei Extraktionen gemacht, eine sofort nach dem Ausgießen, die andere 19 Stunden später.

Es ergab sich:

Extr.	angewendeter Schwefel	amorpher Schwefel	%-Gehalt S_μ
1.	6,6346 g	0,6971 g	10,51%
2.	10,2268 g	1,3042 g	12,75%

Zeit der 1. Extraktion: gleich nach dem Ausgießen,
„ „ 2. Extraktion: 19 Stunden nach dem Ausgießen.

Aus diesem Versuch geht hervor, daß bei dem viskösen Schwefel die Verhältnisse wieder wesentlich andere sind als bei dem gewöhnlichen geschmolzenen Schwefel.

Zu diesen Ergebnissen wurden ergänzende Versuche gemacht, die darauf hinzielen sollten, die erhaltenen, zum Teil überraschenden Resultate zu stärken und zu festigen.

Es wurden 25 g Schwefel bei 140° (sied. m-Xylol) zum Schmelzen gebracht und dann sofort in eine kalte Porzellanschale gegossen. Am folgenden Tage wurde extrahiert, ein zweiter Teil wurde 8 Tage später extrahiert.

Extr.	angew. Schwefel	Menge amorph. Schwefels	%-Gehalt an amorph. Schwefel
1.	8,1257 g	0,0298 g	0,367%
2.	10,8173 g	0,0009 g	0,008%

Zeit der 1. Extraktion: nach 1 Tag,
„ „ 2. Extraktion: nach 8 Tagen.

Somit war beim Ausgießen gleich nach dem Schmelzen nur wenig amorpher Schwefel gebildet, acht Tage später war dieser Gehalt noch weiter zurückgegangen, so daß also nur Schwefel, der lange, z. B. bis zur Gefrierpunktskonstanz erhitzt wurde, in der Lage ist, amorphen Schwefel nachträglich nachzubilden. Offenbar sind diese ganzen Verhältnisse sehr abhängig von der Vorgeschichte des Schwefels.

Nach einer von Aten[19]) veröffentlichten Arbeit gibt es neben dem krystallinischen Schwefel $S\lambda$ und dem amorphen Schwefel $S\mu$ noch eine neue dritte Schwefelmolekülart $S\pi$, über die in der zitierten Abhandlung sehr ausführliche Angaben gemacht werden. Im Prinzip handelt es sich darum, daß bei −80°, der in Schwefelkohlenstoff lösliche Schwefel nicht mehr ganz löslich bleibt und ein Teil ausfällt und zwar fällt $S\lambda$ zum Teil aus, während ein anderer Teil von $S\lambda$ und der neue $S\pi$ in Lösung bleiben. Aten gibt auch eine umständliche Methode zur Berechnung der Mengen an.

[19]) A. H. W. Aten, Zeitschr. für physik. Chemie 81. 1912. 257; 83. 1913. 442; 86. 1913. 1; 88. 1914. 321.

Es wurde beim Kontrollieren der Aten'schen Beobachtungen eine Bestätigung derselben erhalten. 25 g Schwefel wurden im Gefrierrohr bis zur Gefrierpunktskonstanz erhitzt. Es wurden 100 ccm Schwefelkohlenstoff durch Aether-Kohlensäure auf -80^{0} im Dewar'schen Gefäß gekühlt und unter permanentem Rühren mittels Elektromotor der Schwefel flüssig möglichst schnell eingetragen, von dem ein großer Teil tatsächlich ungelöst blieb. Nach dem sofort vorgenommenen Dekantieren löste sich bei gewöhnlicher Temperatur der abgeschiedene Schwefel wieder vollständig in Schwefelkohlenstoff. Die primäre Lösung und die den Rückstand enthaltende Lösung wurden getrennt abgedunstet und jede für sich am folgenden Tage extrahiert.

Extraktion der Lösung 1	Extr. d. Lösung 2 (Rückstand)
Menge Schwefel: 12,2439 g	Menge Schwefel: 4,0355 g
Menge S_{μ}: 0,3013 g	Menge S_{μ}: 0,0152 g
%-Gehalt S_{μ}: 2,46%	%-Gehalt S_{μ}: 0,377%

Die Lösung, welche also primär den S_{π} und einen Teil des S_{λ} enthielt, hatte am folgenden Tage einen Gehalt von 2,46% amorphen Schwefel, während der ausgeschiedene Schwefel und dann wieder lösliche nur sehr wenig amorphen Schwefel enthielt.

Um die komplizierte Frage zu klären, worin diese merkwürdigen Resultate ihren Grund haben, wurde angenommen, daß die Lösung, die auch bei -80^{0} nicht ausfällt, und nach Aten S_{λ} und S_{π} enthalten soll, wahrscheinlich auch S_{μ} enthalten wird. Inwieweit S_{π} und S_{μ} identisch sind, müssen erst weitere Versuche lehren. Jedenfalls würde diese Annahme den höheren Gehalt an S_{μ} erklären.

Es wurden alsdann Versuche gemacht, die vorstehenden, bisher dargestellten Verhältnisse und Beziehungen zwischen krystallinischem Schwefel und amorphem Schwefel zu klären.

Zu diesem Zwecke wurde zuerst untersucht, ob Zusätze von Jod in irgend einer Weise verändernd auf den Gehalt an amorphem Schwefel einzuwirken in der Lage sind.

Es wurde Schwefel geschmolzen und in der gewohnten Weise bis zur Gefrierpunktskonstanz erhitzt. Nach dem Fixieren des Gefrierpunktes wurde am folgenden Tage Jod eingetragen, die Erniedrigung abgelesen und bis zum nächsten Tage unter gleichen Bedingungen bei gleicher Temperatur (115,6°) erhitzt. Dann wurde

von neuem abgelesen und festgestellt, daß der erniedrigte Gefrierpunkt sich nicht wesentlich verändert hatte. Das Resultat in Zahlen war:

1. Versuch.

Erniedrigung durch Jod: 0,633°
Gefrierpunkt: 2,488°
Gefrierpunkt: 2,518° (am folgenden Tage)
Zugesetzte Jodmenge: 0,2038 g.

2. Versuch: Wiederholung.

Gefrierpunkt des Schwefels: 3,220°
Zugesetzte Jodmenge: 0,3747 g
Erniedrigung: 1,321°
Gefrierpunkt: 1,899°
Gefrierpunkt: 1,948° (am folgenden Tage).

Dieses Ergebnis, d. h. die Unveränderlichkeit des Gefrierpunktes, will natürlich nicht viel besagen für die Beziehungen zwischen Gefrierpunkt und amorphem Schwefel, wie wir es oben gezeigt haben. Denn wenn trotzdem beim sofortigen Extrahieren nach dem Ausgießen der Gefrierpunkt der gleiche geblieben war, obwohl amorpher Schwefel nicht nachzuweisen war, dann muß auch dieser Versuch billigerweise nicht als beweiskräftig gelten können. Diese Annahme wurde auch durch folgende Versuche bewiesen.

Es wurde erstens eine Mischung von Jod und Schwefel zusammengeschmolzen (20 At.-Proz. J; 80 At.-Proz. S), d. h. 6,36 g Jod und 6,4 g Schwefel. Diese wurde im Paraffinbad auf 125° eine halbe Stunde geschmolzen. Die Flüssigkeit wurde dann in eine kalte Porzellanschale gegossen und am nächsten Tage mit kaltem Schwefelkohlenstoff extrahiert und der Rückstand im Trockenschrank bei ca. 70° getrocknet.

Angewandte Substanz: 6,6234 g.
(2,2913 g Jod; 3,3221 g Schwefel)
Rückstand: 0,2146 g amorpher Schwefel.

Dann wurde eine neue gleiche Menge Schwefel, wie in obiger Mischung enthalten war, geschmolzen unter gleichen Bedingungen (125° Paraffinbad, ½ Std.) und in der gleichen Weise behandelt.

Angewandte Menge: 3,3221 g Schwefel.
Rückstand: 0,0335 g amorpher Schwefel.

Jod scheint also die Bildung von amorphem Schwefel wesentlich zu vermehren und zwar um das 6,4 fache.

Ein zweiter gleicher Versuch ergab:

1. Jod-Schwefel:
Angewandte Menge: 5,6447 g
(2,8312 g Schwefel; 2,8135 g Jod)
Rückstand: 0,1858 g amorpher Schwefel.

2. Schwefel:
Angewandte Menge: 2,8312 g
Rückstand: 0,0348 g amorpher Schwefel.

Dieses Mal wurde also 5,34 mal so viel amorpher Schwefel infolge Zusatzes von Jod gebildet.

Darnach bewirkt Zusatz von Jod tatsächlich Heraufsetzung des Gehalts an amorphem Schwefel.

Es wurden jetzt noch eine große Reihe von Gasen und Substanzen versucht, um festzustellen, welche Einfluß auf den amorphen Schwefelgehalt besitzen. Die angewandten Gase und Substanzen müssen in zwei große Klassen geteilt werden, erstens diejenigen, die keine oder geringe Veränderungen von den Smith'schen Angaben hervorriefen und jene, die den Gehalt an amorphem Schwefel in auffallender Weise oder völlig herabsetzen.

Unter die ersteren fallen die Versuche, die mit HCl-Gas, Diphenyl, α-Thiophencarbonsäure, Kohlensäure, Wasserstoff und schwefliger Säure angestellt wurden. Die Resultate waren:

1. HCl.

HCl.-Gas: 25 g Schwefel wurden bis zur Gefrierpunktskonstanz erhitzt in der üblichen Weise. Dann wurde eine Stunde lang Chlorwasserstoffgas durchgeleitet. Vorher und nachher wurde der Gefrierpunkt abgelesen; hierauf wurde der Schwefel in eine kalte Porzellanschale ausgegossen und am folgenden Tage extrahiert. Das zahlenmäßige Ergebnis war:

Gefrierpunkt des Schwefels vor dem Durchleiten: 3,815°.
Nach dem Durchleiten: 3,829°.
Extraktion:
Angewandte Menge Schwefel: 9,6956 g
Menge amorphen Schwefels: 0,3259 g
%-Gehalt an S_μ: 3,36%.

2. Diphenyl.

Die Versuchsanordnung war analog. Es wurden 25 g Schwefel (L) bis zur Gefrierpunktskonstanz erhitzt, dann Diphenyl eingetragen, in die kalte Porzellanschale ausgegossen und am folgenden Tage extrahiert.

Die zahlenmäßigen Resultate waren:

Gewicht des Lösungsmittels: L = 25,00 g
Diphenyl (M = 154,1): 0,1741 g (s)
Erniedrigung: 0,980° (Δ)

$$K = \frac{M \Delta L}{s \cdot 100} = 216{,}8 \text{ (Konstante des Schwefels).}$$

Extraktion:
Menge angewandten Schwefels: 9,3587 g
Menge amorphen Schwefels: 0,4406 g
%-Gehalt an S_μ: 4,708%.

Der %-Gehalt an amorphem Schwefel wird demnach in diesem Fall etwas erhöht.

3. α-Thiophencarbonsäure.

Versuchsanordnung (wie bei 2.).
Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g (L) Schwefel
Substanz: α-Thiophencarbonsäure (M = 128,1) 0,0848 g (s).
Erniedrigung: 0,354° (Δ)

$$K = \frac{M \Delta L}{s \cdot 100} = 133{,}7^{20)} \text{ (Konstante des Schwefels).}$$

Soxleth-Extraktion:
Menge angewandten Schwefels: 10,0621 g
Menge amorphen Schwefels: 0,3510 g
%-Gehalt an S_μ: 3,488%.

4. Wasserstoff.

Nachdem der Schwefel bis zur Gefrierpunktskonstanz erhitzt worden war, wurde eine Stunde lang Wasserstoff durchgeleitet. Vor- und nachher wurde der Gefrierpunkt abgelesen. Hierauf wurde der Versuch in analoger Weise durchgeführt:

Gefrierpunkt vor dem Durchleiten: 4,347°
Gefrierpunkt nach dem Durchleiten: 4,393°

---

[20]) Siehe kryoskopische Bestimmung S. 11.

Die geringe Erhöhung von 0,046° kann als unwesentlich vernachlässigt werden.

Soxleth-Extraktion:
Menge angewandten Schwefels: 8,8716 g
Menge amorphen Schwefels: 0,2668 g
%-Gehalt an S_μ: 3,01%.

5. Kohlensäure.

Auch in diesem Fall war die Versuchsanordnung gleich, mit dem Unterschied, daß dieses Mal 1 Stunde lang Kohlensäure durchgeleitet wurde.

Gefrierpunkt vor dem Durchleiten: 3,796°
Gefrierpunkt nach dem Durchleiten: 3,791°
Soxleth-Extraktion:
Menge angewandten Schwefels: 9,3185 g
Menge amorphen Schwefels: 0,2860 g
%-Gehalt an S_μ: 3,07%.

6. Schweflige Säure.

Bei den Versuchen mit schwefliger Säure lag der Fall insofern etwas komplizierter, als Smith behauptet, daß nach vorherigem Durchleiten von NH_3 das Durchleiten von SO_2 den jeweiligen Prozentgehalt von amorphem Schwefel fixiere. Ueber die Versuche mit Durchleiten von NH_3 und SO_2 wird am Schluß dieser Arbeit eingehend berichtet werden. An dieser Stelle sollen lediglich die mit SO_2 allein ausgeführten Versuche verschiedenster Natur angeführt werden.

Es wurde Schwefel einmal im Paraffinbad bei 140° ½ Stunde ohne Durchleiten geschmolzen, ausgegossen und am nächsten Tage extrahiert.

Menge angewandten Schwefels: 5,0105 g.
Menge amorphen Schwefels: 0,0818 g
%-Gehalt an S_μ: 1,63%.

Dann wurde der gleiche Versuch mit Durchleiten von SO_2 gemacht.

Ergebnis:
Menge angewandten Schwefels: 4,7363 g
Menge amorphen Schwefels: 0,0434 g
%-Gehalt an S_μ: 0,92%.

Der in dem zweiten Fall geringere Gehalt wird sich aus folgenden Erwägungen natürlich erklären lassen. Bis zu dem Augenblick, wo der Schwefel geschmolzen war, hatten sich obige 0,92% S_μ gebildet und dieser Moment ist dann infolge Einleitens von SO_2 fixiert worden unter Zugrundelegung der Smithschen Angaben.

Ferner wurden 25 g Schwefel bis zur Gefrierpunktskonstanz erhitzt. Dann wurde wie bei den vorhergehenden Versuchen eine Stunde lang SO_2 durchgeleitet, die Gefrierpunkte wurden vorher und nachher abgelesen, dann ausgegossen und am folgenden Tage extrahiert.

Gefrierpunkt vor dem Durchleiten: 3,830°
Gefrierpunkt nach dem Durchleiten: 3,839°
Soxleth-Extraktion:
Menge angewandten Schwefels: 9,8735 g
Menge amorphen Schwefels: 0,3125 g
%-Gehalt an S_μ: 3,17%, nach Korrektur: 3,40%.

Ferner wurde durch Schwefel, dessen Gefrierpunkt konstant war, eine Stunde lang SO_2 durchgeleitet; alsdann wurde ausgegossen. Ein Teil wurde sofort extrahiert, ein anderer Teil zur Bestimmung des Molekulargewichts in Schwefelkohlenstoff verwendet. Diese geschah in der auf S. 32—33 angegebenen Weise.

a) Molekular-Gewichtsbestimmung:
K = 23,7; L = 18,79 g.
Temperatur: 8,308° (siedender CS_2).

Substanz addiert	Erhöhungen addiert	Mol.-Gewicht
1. 0,3241	0,160°	255,5
2. 0,6785	0,346°	247,3
3. 1,0186	0,494°	260,1
4. 1,4395	0,676°	268,6

b) Soxleth-Extraktion:
Menge angewandten Schwefels: 3,9220 g
Menge amorphen Schwefels: 0,0166 g
%-Gehalt an S_μ: 0,423%.

Das Ergebnis besagt, daß SO_2 eine Veränderung auf das Molekulargewicht des Schwefels S_γ nicht ausübt, daß andererseits auch auf den Gehalt an S_μ, sofern sofort extrahiert wird, kein sichtbarer Einfluß sich geltend macht.

Endlich wurde, um die A t e n'schen[21]) Versuche in diesem Zusammenhang zu klären, folgender, dem auf S. 34—35 angestellten, analoger Versuch gemacht. 25 g Schwefel wurden im Gefrierrohr bis zur Gefrierpunktskonstanz erhitzt. Dann wurde eine Stunde lang SO_2 durchgeleitet, ohne daß die Gefrierpunkte sich änderten. Inzwischen waren 100 ccm CS_2 durch Aether-Kohlensäure auf -80^0 im D e w a r'schen Gefäß gekühlt. Unter Rühren mittels Elektromotor wurde jetzt obiger Schwefel eingegossen, von dem ein großer Teil ungelöst blieb. Nach dem sofortigen Dekantieren löste sich bei gewöhnlicher Temperatur der abgeschiedene Teil des Schwefels wieder quantitativ in CS_2. Die primäre Lösung und die den Rückstand enthaltende wurden getrennt abgedunstet und jede für sich am folgenden Tage extrahiert.

Extraktion von Lösung 1:	Extraktion von Lösung 2 (Rückstand):
Menge Schwefel: 8,8664 g	Menge Schwefel: 8,2333 g
Menge S_μ: 0,1840 g	Menge S_μ: 0,0428 g
%-Gehalt an S_μ: 2,075%.	%-Gehalt an S_μ: 0,520%.

Ein augenfälliger Unterschied gegen das Ergebnis des Versuchs S. 34—35 war also nicht vorhanden.

Aus den vorstehend mit SO_2 angestellten Versuchen ist der Schluß zu ziehen, daß der Einfluß von SO_2 offensichtlich überschätzt wird, wenn überhaupt von einem Einfluß die Rede sein kann.

Es kommt jetzt die zweite Gruppe von Gasen und Körpern, die in der Tat einen Einfluß auf den Gehalt an amorphem Schwefel auszuüben imstande waren.

Diese sind: Pyridin, Chinolin, Anilin, Kaliumkarbonat, Magnesiumoxyd, Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Stickstoff und NH_3, also im allgemeinen Körper basischer Natur.

1. P y r i d i n.

Es wurden 25 g Schwefel bis zur Gefrierpunktskonstanz erhitzt. Nach dem Eintragen von Pyridin wurde die Erniedrigung abgelesen. Dann wurde der Schwefel in eine kalte Porzellanschale ausgegossen und am folgenden Tage extrahiert. Auffällig war, daß im Gegensatz zu den vorher angestellten Versuchen, der Schwefel unter Knistern erstarrte und sich selbständig von der Porzellanschale löste.

[21]) Zeitschr. f. phys. Chemie 86. 1913. 1.

Gefrierpunkt des Schwefels: 4,140°
Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g (L)
Menge Pyridin (M = 79,1) = 0,1809 g (s)
Erniedrigung: 1,497° (Δ).

$$K = \frac{M \Delta L}{s \cdot 100} = 163{,}6 \text{ (Konstante des Schwefels).}$$

Soxleth-Extraktion:
Angewandte Menge Schwefel: 10,7615 g
Menge amorphen Schwefels: 0,0033 g
%-Gehalt S_μ: 0,0003%.

2. Chinolin.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei dem vorigen Versuch. Auch dieses Mal erstarrte der ausgegossene Schwefel unter Knistern und löste sich von selbst von der Schale ab.

Gefrierpunkt des Schwefels: 4,182°
Menge Chinolin: (M = 129,1) = 0,1161 g (s)
Gewicht des Lösungsmittels: 25,00 g (L)
Erniedrigung: 0,733° (Δ)

$$K = \frac{M \Delta L}{s \cdot 100} = 203{,}8 \text{ (Konstante des Schwefels).}$$

Soxleth-Extraktion:
Angewandte Menge Schwefel: 9,8551 g
Menge amorphen Schwefels: 0,00 g
%-Gehalt an S_μ: 0,00%.

3. Anilin.

Die Versuchsanordnung war wieder die gleiche. Der Schwefel erstarrte ohne Knistern und war leicht von der Schale abzulösen. Die Berechnung der Konstante gab nach Eintragen des Anilins den normalen Wert.

Soxleth-Extraktion:
Angewandte Menge Schwefel: 11,889 g
Menge amorphen Schwefels: 0,0207 g
%-Gehalt S_μ: 0,0017%.

4. Kaliumkarbonat.

25 g Schwefel wurden wieder bis zur Gefrierpunktskonstanz erhitzt, dann nach Eintragen von K_2CO_3 und abermaligem Ablesen des Gefrierpunktes ausgegossen und in der gewohnten Weise behandelt.

Lösungsmittel: 25,00 g (L)
Gefrierpunkt: 3,728°
Nach dem Eintragen von K_2CO_3: 3,689°

Der Schwefel erstarrte ohne Knistern, löste sich aber selbst von der Schale ab.

Soxleth-Extraktion:
Angewandte Menge Schwefel: 9,3812 g
Menge amorphen Schwefels: 0,0552 g
%-Gehalt an S_μ: 0,588%.

Die Extraktion fand statt, nachdem vorher das K_2CO_3 mit H_2O herausgelöst worden war.

5. Magnesiumoxyd.

Versuchsanordnung wie bei Versuch mit K_2CO_3: Beim Erstarren trat kein Knistern ein, der Schwefel war aber am nächsten Tage leicht von der Schale abzulösen.

Gefrierpunkt vor dem Eintragen: 3,782°
Gefrierpunkt nach dem Eintragen: 3,872°
Soxleth-Extraktion:
Angewandte Menge Schwefel: 8,9224 g
Menge amorphen Schwefels: 0,0402 g
%-Gehalt an S_μ: 0,45%.

Die Extraktion fand erst statt, nachdem vorher das Magnesiumoxyd mit Salzsäure herausgelöst war.

6. Aetznatron.

Versuchsanordnung war die gleiche wie bei den Versuchen 4 und 5. Der Schwefel löste sich sehr leicht selbst von der Schale ab, kein Knistern.

Gefrierpunkt vor dem Eintragen: 3,777°
Gefrierpunkt nach dem Eintragen: 3,779°
Soxleth-Extraktion:
Menge angewandten Schwefels: 6,4754 g
Menge amorphen Schwefels: 0,1105 g
%-Gehalt an S_μ: 1,71%.

7. Aetzkali.

Versuchsanordnung wie bei den vorigen Versuchen. Während sonst der Schwefel nach dem Ausgießen eine salt gelbe Farbe hatte und erst am nächsten Tage sehr viel hellgelber wurde, war dieses

Mal der Schwefel, der unter leisem Knistern erstarrte und sich sehr leicht von der Schale löste, von vornherein sehr hellgelb. Die eingetragene Substanz schwamm in braunen öligen Tropfen in dem Schwefel herum.

Gefrierpunkt vor dem Eintragen: 3,810°
Gefrierpunkt nach dem Eintragen: 3,824°.
Soxleth-Extraktion:
Menge angewendeten Schwefels: 13,232 g
Menge amorphen Schwefels: 0,1634 g
%-Gehalt an S_μ: 1,23%.

8. Stickstoff.

Versuchsanordnung die gleiche. Stickstoff wurde eine Stunde lang durchgeleitet, dann ausgegossen; es fand kein Knistern statt, auch ließ sich der Schwefel nur schwer von der Schale ablösen.

Gefrierpunkt vor dem Durchleiten: 4,044°
Gefrierpunkt nach dem Durchleiten: 4,027°
Soxleth-Extraktion:
Menge angewandten Schwefels: 13,5159 g.
Menge amorphen Schwefels: 0,0661 g
%-Gehalt an S_μ: 0,49%.

9. Ammoniak.

Bei Ammoniak waren die Verhältnisse insofern komplizierter, als Smith und seine Mitarbeiter bereits darauf hingewiesen hatten, daß Durchleiten von NH_3 insbesondere bei 448° den Gehalt von amorphem Schwefel herabsetze und daß solchermaßen präparierter Schwefel keine Aenderung des Gefrierpunktes mehr zeige. Ebenfalls fand Smith bei 140° nach Durchleiten von NH_3 keinen amorphen Schwefel.

Beim Nachprüfen wurde nun zuerst Schwefel unter NH_3-Durchleiten bei 140° im Paraffinbad eine halbe Stunde lang geschmolzen, dann ausgegossen und am nächsten Tage extrahiert.

Extraktion:
Angewandte Menge: 12,757 g
Menge amorphen Schwefels: 0,0273 g
%-Gehalt an S_μ: 0,002%.

Dann wurden 30 g Schwefel im Gefrierrohr bis zur Konstanz des Gefrierpunktes geschmolzen. Das Thermometer zeigte 3,704°. Hierauf wurde 15 Minuten NH_3 durchgeleitet und der Gefrierpunkt von neuem bestimmt. Das Thermometer zeigte jetzt 3,690°; also keine wesentliche Aenderung. Der Schwefel wurde in eine kalte Porzellanschale gegossen und am folgenden Tage im Soxleth extrahiert.

Angewandte Menge Schwefel: 14,9978 g
Menge amorphen Schwefels: 0,1122 g
%-Gehalt an S_μ: 0,75%.

Ein weiterer Versuch wurde in den Bedingungen nur darin abgeändert, daß statt 15 Minuten eine Stunde lang NH_3 durchgeleitet wurde.

Gefrierpunkt vor dem Durchleiten: 3,848°
Gefrierpunkt nach dem Durchleiten: 3,741°
Soxleth-Extraktion:
Menge angewendeten Schwefels: 6,4154 g
Menge amorphen Schwefels: 0,0032 g
%-Gehalt an S_μ: 0,0005%.

Nach den vorstehenden Versuchen scheint tatsächlich NH_3 die von Smith beobachtete Wirkung zu haben.

Bei der Nachprüfung, ob durch NH_3 das Molekulargewicht abgeändert wurde, wurde alsdann folgendes Resultat erhalten:

$K = 23{,}7$; $L = 20{,}17$ g
Temperatur: 7,984° (sied. CS_2).

	Substanz addiert	Erhöhungen addiert	Mol.-Gewicht
1.	0,3353	0,156°	272,6
2.	0,6588	0,312°	261,7
3.	1,0441	0,476°	271,9
4.	1,3764	0,624°	273,4

Das Molekulargewicht des Schwefels wurde demnach nicht durch Einleitung von NH_3 verändert.

IV. Katalytischer Einfluß von Ammoniak und schwefliger Säure (orientierende Versuche).

Nach dem jetzigen Stande der Chemie der allotropen Modifikationen des Schwefels ist die Lage folgende, wie sie im Holleman[22]) (12. Aufl. 1914) kurz zusammengefaßt ist. „Da

[22]) Siehe auch unter Gmelin Kraut I, 1, S. 349—66.

Schwefel nicht geschmolzen werden kann, ohne daß etwas S_μ entsteht, so kann eigentlich der Schmelzpunkt des Schwefels (d. h. das Gleichgewicht zwischen dem festen und dem dünnflüssigen S_λ) nicht beobachtet werden. Wenn man aber Schwefel bei einer möglichst niedrigen Temperatur schmilzt und für die Anwesenheit eines verzögernden Katalysators sorgt, damit die Bildung von S_μ langsamer eintritt, kann man dem idealen Erstarrungspunkt sehr nahe kommen und diesen selbst durch eine kleine Extrapolation finden. Als natürlichen Erstarrungspunkt kann man dann den Punkt bezeichnen, bei welchem S_μ anwesend ist und zwar in der zum Gleichgewicht mit S_λ beim Erstarrungspunkt nötigen Menge. Die Einstellung dieses Gleichgewichts wird durch Ammoniakgas als Katalysator erleichtert."

War es nun bereits auffallend, daß bei Bestimmungen des S_μ ohne Einleiten von NH_3 resp. SO_2 der Gehalt an S_μ durch die Zeit bedingt wurde, die man nach dem Ausgießen verstreichen ließ, so waren die Resultate mit NH_3 weit überraschender, da sich in Schwefel, der mit NH_3 behandelt worden war, kein oder auffallend geringe Mengen S_μ, gleichgültig ob die Extraktion sofort oder am folgenden Tage ausgeführt wurde, nachweisen ließ.

Es wurden vergleichende Versuche angestellt mit SO_2 und zwar derart, daß an einem Manostaten 2 Versuche unter gleichen Bedingungen, einer mit NH_3, einer mit SO_2, ausgeführt wurden. Da eben über dem idealen Erstarrungspunkt geschmolzen wurde, wurden die Beobachtungen von Smith und seinen Mitarbeitern tatsächlich nach der Richtung bestätigt, daß infolge NH_3-Einleiten der Schwefel sehr viel schneller schmilzt und in kürzerer Zeit den natürlichen Erstarrungspunkt erreicht als durch Einleiten von SO_2, die dieses verzögert und anfangs den idealen Erstarrungspunkt angenähert liefert. Bei längerem Einleiten von SO_2 (bis zu 24 Stunden) ging jedoch auch in diesem Fall der Gefrierpunkt herunter bis zu dem bei 114,5° konstanten. Indessen änderten diese letzten Tatsachen nichts daran, daß der mit Ammoniak behandelte Schwefel kein S_μ enthielt, während der mit SO_2 behandelte, wenn auch wechselnde, so doch beträchtliche Mengen S_μ enthielt.

Es muß daher angenommen werden, daß die Erniedrigung des Gefrierpunktes von 119,25° auf 114,5° keineswegs von dem sich bildenden S_μ allein abhängig ist, daß hingegen die Vorgänge anderer

Natur sind und wahrscheinlich in der Annahme einer Assoziation ihre Erklärung finden und zwar einer Zusammenlagerung des kristallinischen mit dem amorphen Schwefel, an der möglicherweise auch die von Aten entdeckte dritte Schwefelmolekülart $S\pi$ ihren Teil hat, wofür auch die bei Nachprüfung der A t e n'schen Versuche erzielten Extraktionsergebnisse als Beweis angeführt werden sollen.[23]) Es ist bekannt, daß auch amorpher Schwefel beim Lagern wieder langsam in die kristallinische Form übergeht, eine Umwandlung, die durch Einleiten von NH_3 eine große Beschleunigung erfährt, so daß beim Extrahieren wenig oder gar kein $S\mu$ gefunden wird. Für diese Annahme spricht auch das auffallende Verhalten des mit NH_3 behandelten Schwefels beim Ausgießen. Der Schwefel erstarrt alsdann unter Knistern und löst sich dabei selbst von der Porzellanschale ab, eine Eigenschaft, die jeder Schwefel, der mit basisch wirkenden Mitteln behandelt wurde und keinen oder wenig $S\mu$ enthält, aufweist.

Demgegenüber verhindert SO_2 zwar katalytisch die angenommene Assoziation von $S\mu$ mit $S\lambda$ einerseits, andererseits tritt nach eingestelltem Gleichgewicht die Umwandlung sehr viel langsamer ein, wofür das Erstarren ohne Knistern und das schwere Ablösen von der Schale zeugen.

Ein in diesem Sinn a u s z u l e g e n d e r B e w e i s ist endlich die Farbe der Schwefelkohlenstofflösungen.

Mit NH_3 behandelter Schwefel zeigt hellgelbe Farbe, im Gegensatz zu Schwefel, der mit SO_2 behandelt wurde und welcher tiefe sattgelbe Farbe besaß.

Es wurden ferner Versuche angestellt mit dem Zweck, das Molekulargewicht des amorphen Schwefels zu bestimmen. Frisch bereiteter amorpher Schwefel wurde portionsweise in Schwefel, der bis zum konstanten Gefrierpunkt erhitzt worden war, eingetragen. Die erhaltenen Erniedrigungen waren so klein, daß sich ein Schluß auf das Molekulargewicht des $S\mu$ nicht rechtfertigen ließ, insbesondere weil nach einiger Zeit trotz weiteren Hinzufügens von $S\mu$ überhaupt keine Erniedrigungen mehr eintraten, der Gefrierpunkt also konstant blieb. Auch durch Einleiten von NH_3 und SO_2 wurde an diesem Ergebnis nichts geändert.

---

[3]) Siehe S. 35.

Die zahlenmäßigen Ergebnisse waren folgende:

NH_3.

Es folgen zuerst die Versuche mit Schwefel, der mit NH_3 behandelt war in Ergänzung der bereits vorher mitgeteilten.

1. Versuch:

Nach Gefrierpunktskonstanz wurde ½ Stunde NH_3 eingeleitet, ausgegossen und zu verschiedenen Zeiten extrahiert.

1. Extraktion: gleich nach dem Ausgießen:
Menge Schwefel: 3,5564 g Menge S_μ: 0,0034 g
%-Gehalt S_μ: 0,0956%.

2. Extraktion: 23 Stunden nach dem Ausgießen:
Menge Schwefel: 5,4802 g Menge S_μ: 0,0012 g
%-Gehalt an S_μ: 0,022%.

3. Extraktion: 48 Stunden nach dem Ausgießen:
Menge Schwefel: 7,5028 g Menge S_μ: 0,0296 g
%-Gehalt an S_μ: 0,395%.

2. Versuch.

Die Versuchsbedingungen waren die gleichen (Erstarren unter Knistern).

1. Extraktion: gleich nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 4,9586 g Menge S_μ: 0,0205 g
%-Gehalt S_μ: 0,41%.

2. Extraktion: 47½ Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 5,4141 g Menge S_μ: 0,0332 g
%-Gehalt S_μ: 0,613%.

3. Versuch.

Bei diesem Versuch wurde eine Stunde lang NH_3 eingeleitet nach erfolgter Gefrierpunktskonstanz, sonst waren die Versuchsbedingungen die gleichen.

1. Extraktion: gleich nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 5,6696 g Menge S_μ: 0,0385 g
%-Gehalt S_μ: 0,679%.

2. Extraktion: 23¼ Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 5,5191 g Menge S_μ: 0,0013 g
%-Gehalt an S_μ: 0,024%.

3. Extraktion: 70½ Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 5,6935 g Menge S_μ: 0,0274 g
%-Gehalt an S_μ: 0,481%.

4. Versuch.

NH_3 wurde nach Gefrierpunktskonstanz 2 Stunden lang durchgeleitet; im übrigen verlief der Versuch analog den vorigen.

1. Extraktion: gleich nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 4,7771 g Menge S_μ: 0,0065 g
%-Gehalt an S_μ: 0,14%.

2. Extraktion: 46½ Stunden nach dem Ausgießen:
Menge Schwefel: 6,3618 g Menge S_μ: 0,0338 g
%-Gehalt an S_μ: 0,531%.

3. Extraktion: 53½ Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 9,1210 g Menge S_μ: 0,0239 g
%-Gehalt an S_μ: 0,26%.

5. Versuch.

Es wurden ferner anläßlich eines Vergleichsversuchs mit SO_2 an einem Manostaten 2 mal 25 g Schwefel bis zur Gefrierpunktskonstanz geschmolzen, in das eine Gefrierrohr alsdann NH_3, in das andere SO_2 eingeleitet 1 Stunde lang. Das Ergebnis für NH_3 war:

1. Extraktion: gleich nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 3,8399 g Menge S_μ: 0,0034 g
%-Gehalt an S_μ: 0,0885%.

2. Extraktion: 49¼ Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 7,0250 g Menge S_μ: 0,0012 g
%-Gehalt an S_μ: 0,017%.

3. Extraktion: 72 Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 9,9136 g Menge S_μ: 0,0088 g
%-Gehalt an S_μ: 0,0888%.

Der Schwefel erstarrte unter Knistern, löste sich leicht von der Schale ab und war beim Pulverisieren nicht fettig.

6. Versuch.

25 g Schwefel wurden bei 131° (siedender Amylalkohol) geschmolzen und längere Zeit unter Rühren erhitzt; dann wurde eine Stunde lang NH_3 eingeleitet, ausgegossen und extrahiert (Knistern, leicht abzulösen, kaum fettig).

1. Extraktion: gleich nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 4,6855 g Menge S_μ: 0,0249 g
%-Gehalt an S_μ: 0,53%.

2. Extraktion: 4¾ Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 9,3272 g Menge S_μ: 0,0647 g
%-Gehalt an S_μ: 0,694%.

3. Extraktion: 22¾ Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 6,6101 g Menge S_μ: 0,0303 g
%-Gehalt an S_μ: 0,458%.

7. Versuch.

Es wurde unter Einleiten von NH_3 bei 125° Schwefel geschmolzen, ausgegossen und extrahiert.

Beginn des Versuchs 10^{20} h.

Geschmolzen um 10^{50} h. nach 30 min. erhitzt bei 125° bis 12^{20} h.; dann wurde ausgegossen.

1. Extraktion: gleich nach dem Ausgießen (12^{30} h.).
Menge Schwefel: 4,6773 g Menge S_μ: 0,0245 g
%-Gehalt an S_μ: 0,524%.

2. Extraktion: 47¼ Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 6,2200 g Menge S_μ: 0,0182 g
%-Gehalt an S_μ: 0,293%.

3. Extraktion: 71 Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 6,5794 g Menge S_μ: 0,0115 g
%-Gehalt an S_μ: 0,175%.

8. Versuch.

Bestimmung der Konstanten nach dem Durchleiten von NH_3.

25,3 g Schwefel (L) wurden bei 131° geschmolzen und unter Einleiten von NH_3 bis zur Gefrierpunktskonstanz erhitzt. Alsdann wurde mittels Diphenyl als Substanz die Konstante in der früher angegebenen Weise bestimmt.

Das Resultat war:

Gewicht des Lösungsmittels: 25,3 g (L)
Molekulargewicht des $(C_6H_5)_2$: 154,1 (M)
Gefrierpunkt des Schwefels: 3,263°.

	Substanz	Erniedrigung	gefroren bei —° außen	geschmolzen bei —° außen	Konstante
1.	0,0893	0,576°	113,4°	115,4°	251,5
2.	0,1223	0,706°	112,7°	114,8°	225,1
3.	0,1245	0,671°	112,0°	114,2°	210,1
4.	0,1364	0,712°	111,2°	113,6°	203,5

Die erste Bestimmung als ungenau vernachlässigt, besagt die Serie, daß das Einleiten von Ammoniak die Größe der Konstante des bei 114,5° schmilzenden Schwefels nicht beeinflußt.

9. Versuch.

Es wurde versucht, amorphen Schwefel in Schwefel, der bis zur Gefrierpunktskonstanz unter Einleiten von NH_3 erhitzt war, einzutragen, um möglicherweise aus den Erniedrigungen einen Schluß auf das Molekulargewicht des amorphen Schwefels zu ziehen. Es wurden also 25 g Schwefel in der angegebenen Weise behandelt; alsdann wurde frisch bereiteter amorpher Schwefel[24]) portionsweise eingetragen. Außer einer im Anfang aufgetretenen Erniedrigung von wenigen hunderstel Graden wurde eine Veränderung nicht bemerkt. Die Temperatur blieb konstant, so daß angenommen werden muß, daß der eingetragene S_μ, der vor seiner Verwendung noch einmal auf seine Unlöslichkeit in CS_2 geprüft war, sofort oder wenigstens sehr schnell, möglicherweise durch den katalytischen Einfluß von NH_3, umgewandelt wurde resp. sich mit dem S_λ assoziierte in der angenommenen Art und Weise.[25]) Die zahlenmäßigen Ergebnisse waren:

Lösungsmittel: 25 g Schwefel.
Angewandter S_μ: 0,5970 g (Gesamtmenge).
% angewandter S_μ: 2,39%.
Gefrierpunkt vor dem Eintragen: 3,394°.
Gefrierpunkt nach dem Eintragen: 3,311°.

Beim Ausgießen erstarrte der Schwefel unter Knistern, löste sich leicht von der Schale ab und war kaum fettig. Die Extraktionen ergaben so gut wie keinen amorphen Schwefel.

---

[24]) Der amorphe Schwefel wurde folgendermaßen bereitet: Im Gefrierrohr in dem früher beschriebenen Siedetopf (S. 14) mit siedendem Phenetol auf 160° etwa erhitzt, wurde ausgegossen und am folgenden Tage mit CS_2 extrahiert, der Rückstand abgedunstet und im Trockenschrank etwa eine Stunde auf 70° bis zum völligen Verdunsten von CS_2 erhitzt.

[25]) Siehe S. 47.

Diese verschiedenartigen Versuche bestätigen demnach hinlänglich die Vermutungen über eine Assoziation zwischen $S\lambda$ und $S\mu$ resp. $S\pi$.

Parallelversuche $NH_3 - SO_2$.

Bei den Versuchen, die mit SO_2 gemacht wurden und von denen eine Reihe (S. 39—41) bereits mitgeteilt wurden, handelte es sich nun wesentlich um Vergleichs- und Kontrollversuche, die vornehmlich dartun sollten, wie verschieden die Katalysatoren SO_2 und NH_3 in ihrer Wirkung sind.

Es wurden daher eine Reihe dieser Versuche unternommen unter gleichen Bedingungen zu gleicher Zeit. Die Durchführung dieser Versuche wurde nur durch das verbesserte Inbetriebhalten der Druckregulatoren[26]) ermöglicht. Bevor die eigentlichen mit SO_2 angestellten Versuche ergänzender Natur daher mitgeteilt werden, soll dieser Parallelversuche gedacht werden, bei denen es sich im wesentlichen um Fragen der Farbenänderung, Schmelzdauer, Schmelzpunkt und verschiedenes Verhalten beim Erstarren handelte.

1. Versuch.

Es wurden 2 Gefrierrohre in Verbindung ihrer äußeren, mit Amylalkohol gefüllten Siedemäntel und einem und demselben Manostaten, so daß in beiden stets die gleiche Temperatur auf hundertstel Grade genau herrschte, mit je 25 g Schwefel beschickt und zur Nachprüfung der Angaben über den derzeitigen Stand der Chemie der allotropen Modifikationen des Schwefels eben über dem idealen Erstarrungspunkt geschmolzen und zwar bei 120,05°.

In das eine Gefrierrohr wurde NH_3, in das andere SO_2 eingeleitet, wobei sich zeigte, daß der mit NH_3 behandelte Schwefel sehr viel schneller schmolz als der der Einwirkung von SO_2 ausgesetzte. Die Resultate waren:

Beginn des Versuchs: 10^{40} h.

I. NH_3. Geschmolzen um 11^{55} h.; nach 1 Stunde 15 Minuten: Farbe orangegelb.

Erstarren: unter Knistern; löst sich leicht von der Porzellanschale ab, nicht fettig, enthält nur Spuren von $S\mu$.

---

[25]) E. Beckmann u. O. Liesche, Zeitschr. für physik. Chemie. 88. 1914. 1. Heft. S. 13—21.

II. SO_2. Geschmolzen um 1^{55} h.; nach 3 Stunden 15 Minuten: Farbe hellgelb.

Erstarren: ohne Knistern; schwer abzulösen von der Schale: gleich nach dem Ausgießen fettig; enthält S_μ.

2. Versuch.

Der vorstehende Versuch wurde in analoger Weise wiederholt und lediglich der Kontrolle halber durch Auswechseln der Gefrierrohre abgeändert dahin, daß in das Gefrierrohr, in welches bei dem vorigen Versuch SO_2 beim Schmelzen eingeleitet wurde, jetzt NH_3 eingeleitet wurde und umgekehrt für das andere Gefrierrohr. Die Schmelztemperatur der äußeren Siedemäntel betrug 120,2°.

Beginn des Versuchs: 10^{00} h.

I. NH_3. Geschmolzen um 11^{20} h.; nach 1 Stunde 20 Minuten: Farbe orangegelb.

Erstarren: unter Knistern; nicht fettig nach dem Ausgießen; leicht von der Porzellanschale abzulösen; kein S_μ.

II. SO_2. Geschmolzen um 1^{30} h.; nach 3 Stunden 30 Minuten: Farbe hellgelb.

Erstarren: kein Knistern; fettig; schwer abzulösen von der Schale; enthält S_μ.

3. Versuch.

Bei diesem Versuch handelte es sich darum festzustellen, ob das Einleiten von NH_3 einerseits tatsächlich ein schnelleres Einstellen des Gefrierpunktes von 114,5° bedingte, andererseits der Einfluß von SO_2 die Erniedrigung des idealen Erstarrungspunktes katalytisch verzögere und zwar wurde das gemacht durch Vergleich des Beckmann-Thermometers mit dem früher bereits erwähnten von der Firma Richter gelieferten, in $^1/_{100}$ Grade geteilten Thermometers. Nach Ablesen des Gefrierpunktes am Beckmann-Thermometer wurden beide im Schmelzpunktsbestimmungsgefäß vorsichtig auf die abgelesene Temperatur erhitzt und dann durch Vergleich die absolute Temperatur des schmelzenden Schwefels bestimmt. Schmelztemperatur: 120—120,1°.

Beginn des Versuchs: 9^{45} h.

I. NH_3. Geschmolzen um 11^{00} h. nach 1 Stunde 15 Minuten. Erstarrungspunkt des Schwefels: 114,5°.

II. SO_2. Geschmolzen um 1 h. 10 Minuten nach 3 Stunden 25 Minuten.

Erstarrungspunkt des Schwefels: 118,9°.

4. Versuch.

Der vorstehende Versuch wurde in der gleichen Weise wiederholt und ergab übereinstimmende Resultate.

I. NH_3 (mit 2 Manostaten). Beginn des Versuchs: 10^{40} h., geschmolzen bei 120°; geschmolzen um 11^{55} h. nach 1 Stunde 15 Minuten. Erstarrungspunkt des Schwefels: 114,7°.

II. SO_2. Beginn des Versuchs: 12^{15} h., geschmolzen um 3^{30} h. nach 3 Stunden 15 Minuten. Geschmolzen bei: 120,0°. Erstarrungspunkt des Schwefels: 118,7°.

5. Versuch.

Als letztes Vergleichsobjekt wurde dann noch folgender Versuch unternommen. Der Schwefel wurde wie in den obigen Fällen bei 120,0° geschmolzen aber weder mit NH_3 noch mit SO_2 behandelt.

Das Ergebnis war:

Beginn des Versuchs: 12^{30} h.

geschmolzen um 3 h. 45 Minuten nach 3 Stunden 15 Minuten.

Erstarrungspunkt des Schwefels: 116,7°.

Es stimmt also, wenn angegeben wird, daß NH_3 die Einstellung des natürlichen Gefrierpunktes beschleunigt, während SO_2 dasselbe verzögert und einen Gefrierpunkt in der Nähe des idealen Erstarrungspunktes liefert.

SO_2

Es lag nahe, bei den merkwürdigen Ergebnissen, die bei dem Extrahieren zu verschiedenen Zeiten erzielt wurden, auch in dieser Richtung Versuche mit schwefliger Säure zu unternehmen.

1. Versuch.

Nach der Gefrierpunktskonstanz wurde ½ Stunde SO_2 eingeleitet, alsdann ausgegossen und extrahiert. Der Schwefel zeigte bei dem Erstarren die Eigenschaft fettig zu sein, und sich schwer von der Schale abzulösen.

1. Extraktion: gleich nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 5,2752 g Menge S_μ: 0,0413 g
%-Gehalt S_μ: 0,783%.
2. Extraktion: 22¾ Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 4,7788 g Menge S_μ: 0,0198 g
%-Gehalt S_μ: 0,414%.
3. Extraktion: 48¼ Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 5,5793 g Menge S_μ: 0,0618 g
%-Gehalt S_μ: 1,108%.

2. Versuch.

Die Ausführung dieses Versuches erfolgte in völlig analoger Weise.

1. Extraktion: gleich nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 3,6484 g Menge S_μ: 0,0283 g
%-Gehalt an S_μ: 0,776%.
2. Extraktion: 48¾ Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 5,7386 g Menge S_μ: 0,0539 g
%-Gehalt S_μ: 0,94%.

3. Versuch.

Bei diesem Versuch wurde als einzige Abänderung 1 Stunde lang SO_2 eingeleitet.

1. Extraktion: gleich nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 3,7991 g Menge S_μ: 0,0271 g
%-Gehalt S_μ: 0,713%.
2. Extraktion: 25¾ Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 7,3021 g Menge S_μ: 0,1446 g
%-Gehalt S_μ: 1,98%.
3. Extraktion: 48¼ Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 5,8629 g Menge S_μ: 0,0893 g
%-Gehalt S_μ: 1,523%.

4. Versuch.

25 g Schwefel wurden unter Einleiten von SO_2 geschmolzen bei 125° erhitzt und zum Extrahieren ausgegossen.
Beginn des Schmelzens: 10^{20} h. Geschmolzen: 11^{05} h.
erhitzt bis 12^{20} h.

1. Extraktion: gleich nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 4,8498 g Menge S_μ: 0,0351 g
%-Gehalt S_μ: 0,724%.

2. Extraktion: 47½ Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 5,1686 g Menge S_μ: 0,0636 g
%-Gehalt S_μ: 1,231%.

3. Extraktion: 71¼ Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 6,3542 g Menge S_μ: 0,0638 g
%-Gehalt S_μ: 1,004%.

5. Versuch.[27])

Bestimmung der Konstante nach Durchleiten von SO_2.

25,3 g Schwefel wurden unter Einleiten von SO_2 bis zur Gefrierpunktskonstanz geschmolzen und erhitzt, alsdann wurde mit Diphenyl die Konstante bestimmt.

Gefrierpunkt des Schwefels: 3,248°.
Gewicht des Lösungsmittels: 25,3 g (L).
Mol.-Gewicht des Diphenyls: 154,1 (M).

	Substanz	Erniedrigung	gefroren bei —° außen	geschmolzen bei —° außen	Konstante
1.	0,1279	0,772°	113,3°	115,4°	235,3
2.	0,1264	0,716°	112,5°	114,7°	220,8
3.	0,1390	0,736°	111,7°	113,9°	206,4
4.	0,1433	0,712°	110,9°	113,2°	193,7

Die Konstante des Schwefels, der bei 114,5° dem natürlichen Erstarrungspunkt schmilzt, wird durch Einleiten von SO_2 demnach nicht verändert. Sehr bemerkenswert ist an diesem Versuch aber folgende Tatsache. Bei dem mit NH_3 angestellten Parallelversuch, auf den in der Fußnote hingewiesen ist, wurde das gleiche Thermometer verwandt und es zeigte sich die Gefrierpunktskonstanz bei beiden Fällen gleich (3,263°; 3,248°); ein Zeichen dafür, daß bei langem Erhitzen der Einfluß katalytischer Verzögerung durch SO_2 aufgehoben wird und auch solchermaßen behandelter Schwefel zuletzt den angenähert, natürlichen Erstarrungspunkt liefert.

---

[27]) Siehe Parallelversuch mit NH_3 S. 50—51.

6. Versuch.[28])

Es wurde versucht durch Eintragen von amorphem Schwefel, in unter Einleiten von SO_2, bis zur Gefrierpunktskonstanz erhitzten Schwefel einen Schluß auf das Molekulargewicht des amorphen Schwefels zu ziehen. Es wurden also 25,13 g Schwefel bis zur Gefrierpunktskonstanz erhitzt und frisch bereiteter amorpher Schwefel portionsweise eingetragen. Anfangs trat zwar eine Erniedrigung von wenigen hundertstel Graden auf, dann blieb aber die Konstanz, so daß auch in diesem Fall der eingetragene amorphe Schwefel durch Umwandlung resp. Assoziation in dem System aufging. Die Ergebnisse waren:

Lösungsmittel: 25,13 g (L).
Angewandte Menge S_μ: 0,5862 g (Gesamtmenge).
% angewandter S_μ: 2,333 %.
Gefrierpunkt vor dem Eintragen: 3,587°.
Gefrierpunkt nach dem Eintragen: 3,541°.

Beim Ausgießen erstarrte der Schwefel ohne Knistern, löste sich schwer von der Porzellanschale ab und war beim Pulverisieren fettig. Die Extraktion ergab einen Gehalt von 1,31% S_μ.

Es wurde dann noch ein Versuch unternommen, der abweichend von den unter 1—4 mitgeteilten Ergebnissen bei den Extraktionen ergab:

1. Extraktion: 0,935% S_μ. 6. 6. 14.
2. Extraktion: 1,469% S_μ. 8. 6. 14.
3. Extraktion: 3,067% S_μ. 9. 6. 14.

Dies kommt einer Bestätigung der schon früher mitgeteilten Extraktion (S. 39—40) gleich. Jedenfalls sind die Extraktionsverhältnisse sehr schwankend, sofern SO_2 eingeleitet wurde und lassen lediglich das eine erkennen, daß im Gegensatz zu dem mit NH_3 behandelten Schwefel in diesem Fall stets amorpher Schwefel in größerer Menge vorhanden ist.

Abschließend wurden noch verschiedene Versuche angestellt durch Einleiten sowohl von SO_2 wie NH_3 oder in umgekehrter Reihenfolge. Konstante Verhältnisse ergaben sich bei der verschiedenen Zeitdauer des Einleitens nicht. Jedenfalls ließ sich aber sehr gut verfolgen, wie entweder der Einfluß des NH_3, oder der Einfluß von SO_2 in den Extraktionsergebnissen sich bemerkbar machte.

[28]) Siehe Parallelversuch mit NH_3 S. 51.

Es folgen zuerst die Versuche, wo NH_3 den Ausschlag gab.

1. Versuch.

Molekulargewichtsbestimmung des Schwefels nach Durchleiten von NH_3 und SO_2.

Durch Schwefel, der bis zur Gefrierpunktskonstanz erhitzt worden war, wurde 1 Stunde lang NH_3 und etwa 5—10 Minuten SO_2 geleitet und dann wurde ausgegossen. Der Schwefel erstarrte unter Knistern und löste sich selbst leicht von der Schale. Da dieser Schwefel sich rückstandslos in CS_2 löste, erübrigte sich eine Extraktion und Bestimmung des amorphen Schwefels. Es wurde mit diesem Schwefel nach der Siedemethode eine Molekulargewichtsbestimmung in CS_2 ausgeführt.[29])

Das Ergebnis war:

$K = 23{,}7 \quad L = 20{,}36$ g $CS_2 \quad T = 8{,}192°$.

%-Gehalt S_μ: 1,37%.

Substanz addiert	Erhöhungen addiert	Mol.-Gewicht	
1. 0,5077	0,256°	230,9	$S_8 = 256$
2. 0,8871	0,438°	235,8	
3. 1,3879	0,660°	244,8	
4. 1,7997	0,836°	250,6	

Mehrere Tage nach dieser Bestimmung wurde ein Lösungsversuch des angewandten Schwefels in CS_2 angestellt und gefunden, daß dieser sich auch jetzt noch ohne Rückstand löste, sodaß eine nachträgliche Neubildung von amorphem Schwefel als ausgeschlossen erscheinen muß. Jedenfalls ist das Molekulargewicht normal gleich S_γ, eine Bestätigung des Versuchs auf S. 50—51.

2. Versuch.

Nach erreichter Gefrierpunktskonstanz wurde 1 Stunde NH_3, dann 10 Minuten SO_2 durchgeleitet; alsdann ausgegossen und extrahiert.

1. Extraktion: gleich nach dem Ausgießen.

Menge Schwefel: 4,8268 g Menge S_μ: 0,0008 g

%-Gehalt S_μ: 0,017%.

Datum: 27. März 1914.

2. Extraktion: 72 Stunden nach dem Ausgießen.

Menge Schwefel: 6,0033 g Menge S_μ: 0,0023 g

%-Gehalt S_μ: 0,038%.

[29]) Wie auf S. 32—33.

Der Schwefel war unter Knistern erstarrt, löste sich leicht von der Schale und war nicht fettig.

3. Versuch.

Nach Gefrierpunktskonstanz wurde erst ½ Stunde SO_2, dann ½ Stunde NH_3 eingeleitet, alsdann ausgegossen (geringes Knistern) und zu verschiedenen Zeiten extrahiert.

1. Extraktion: gleich nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 5,0294 g Menge S_μ: 0,0339 g
%-Gehalt S_μ: 0,674%.

2. Extraktion: 24½ Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 8,1075 g Menge S_μ: 0,0667 g
%-Gehalt S_μ: 0,823%.

3. Extraktion: 47¾ Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 5,1861 g Menge S_μ: 0,0465 g
%-Gehalt S_μ: 0,896%.

Bei diesem Versuch überwog bereits der Einfluß des SO_2.

Eine Wiederholung dieses Versuchs ergab als erste Extraktion: 0,869% gleich nach dem Ausgießen; weitere Extraktionen wurden nicht gemacht.

4. Versuch.

Dieser Versuch wurde nur insofern abgeändert, als zuerst NH_3 ½ Stunde und dann SO_2 ½ Stunde eingeleitet wurden. Dann wurde ausgegossen und extrahiert.

1. Extraktion: gleich nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 4,4745 g Menge S_μ: 0,0613 g
%-Gehalt S_μ:1,37%.

2. Extraktion: 47 Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 6,6273 g Menge S_μ: 0,01303
%-Gehalt S_μ: 1,966%.

3. Extraktion: 71 Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 5,9197 g Menge S_μ: 0,0867 g
%-Gehalt S_μ: 1,465%.

Eine Wiederholung dieses Versuchs ergab bei den Extraktionen als Resultat:

1. Extraktion: 0,71% S_μ.
2. Extraktion: 2,42% S_μ.
3. Extraktion: 1,72% S_μ.

5. Versuch.

Nach erfolgter Gefrierpunktskonstanz wurde ¾ Stunde SO_2 und ¼ Stunde NH_3 eingeleitet, dann wurde ausgegossen (ohne Knistern, fettig, schwer abzulösen von der Schale) und extrahiert.

1. Extraktion gleich nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 4,2797 g Menge S_μ: 0,1031 g
%-Gehalt S_μ: 2,409%.
2. Extraktion: 47¾ Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 5,8640 g Menge S_μ: 0,1351 g
%-Gehalt S_μ: 2,304%.

6. Versuch.

Dieser Versuch wurde gegen den vorstehenden dahin abgeändert, daß erst ¾ Stunden NH_3 und dann ¼ Stunde SO_2 eingeleitet wurde. Beim Ausgießen trat kein Knistern auf; der Schwefel haftete sehr fest an der Porzellanschale und war beim Pulverisieren fettig.

Die Extraktionen hatten folgendes Resultat:

1. Extraktion: gleich nach dem Ausgießen:
Menge Schwefel: 4,3086 g Menge S_μ: 0,0581 g
%-Gehalt S_μ: 1,348%.
2. Extraktion: 23¼ Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 5,0567 g Menge S_μ: 0,0992 g
%-Gehalt S_μ: 1,962%.
3. Extraktion: 71¾ Stunden nach dem Ausgießen.
Menge Schwefel: 6,4550 g Menge S_μ: 0,1791 g
%-Gehalt S_μ: 2,779%.

Aus den vorstehenden Versuchen ist zu ersehen, daß der Einfluß von SO_2 offensichtlich stärker als der von NH_3. Wenn z. B. wie bei dem letzten Versuch, wo ¾ Stunde NH_3 und nur ¼ Stunde SO_2 eingeleitet worden war, trotzdem die Eigenschaften des mit SO_2 behandelten Schwefels vorherrschen oder wie bei Versuch 5, wo ¾ Stunde SO_2 und dann ¼ Stunde NH_3 eingeleitet wurde, auch hier wieder die Eigenschaften des mit SO_2 behandelten Schwefels dominieren, so ist die Annahme des stärkeren Einflusses von SO_2 wohl gerechtfertigt.

Zusammenfassung.

1. Die Konstante des Schwefels wurde mit 205 bis 215 — Mittelwert 213 — ermittelt. Der natürliche Gefrierpunkt des Schwefels liegt in Uebereinstimmung mit Smith bei 114,7° (Smith: 114,5°). Zur Bestimmung der Schwefelkonstante wurden mit folgenden Körpern Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt: Naphtalin, Diphenyl, β-Naphtol, Thymol, p-Kresol, Chinolin, Bromoform und Phenylsenföl. Versuche mit α-Naphtoësäure, Brenzkatechin, α-Thiophencarbonsäure, Arsentrichlorid und Selenchlorid ergaben abweichende Resultate. Die ermittelte Konstante stimmt mit anderen bisher gefundenen nicht überein, sie entspricht einer Schmelzwärme von 14,1, das hieraus berechnete Molekulargewicht des amorphen Schwefels ist gleich $S_{5,1}$[30].

2. Selen ruft in gefrierendem Schwefel infolge Bildung von Mischkristallen keine Gefrierpunktserniedrigungen, sondern Erhöhungen hervor, wobei die unter 1. neu ermittelte Konstante des Schwefels unverändert bleibt. Eine Legierung von Selen und Jod ergibt in Schwefel diejenige Gefrierpunktserniedrigung, die sich nach der Mischungsregel aus dem Gehalt an Selen und Jod berechnet. Eine Verbindung von Selen und Jod besteht bei der Temperatur des flüssigen Schwefels demnach nicht.

3. Der Gehalt an amorphem Schwefel ist bei solchem, der bis zur Gefrierpunktskonstanz erhitzt wurde, sehr wesentlich von der Vorgeschichte des Schwefels abhängig. Schwefelkohlenstoff-Extraktionen sofort nach dem Ausgießen des Schwefels ergeben keinen amorphen Schwefel, nach längerem Stehen dagegen etwa 3,3%. Der Gehalt an amorphem Schwefel wird durch Einwirkung von Chlorwasserstoff, Diphenyl, α-Thiophencarbonsäure, Kohlensäure, Wasserstoff und schweflige Säure nicht wesentlich geändert, durch Einwirkung von Pyridin, Chinolin, Anilin, Pottasche, Magnesiumoxyd, Aetznatron, Aetzkali und Ammoniak bei unverändertem Molekulargewicht des Schwefels dagegen herabgesetzt oder auf Null reduziert.

4. Der Gehalt an amorphem Schwefel wird durch Einwirkung schwefliger Säure konserviert resp. fixiert, während Ammoniak die Wirkung von SO_2 aufzuheben und gebildeten amorphen Schwefel zurückzuverwandeln bestrebt ist; indessen scheint die Einwirkung von schwefliger Säure derjenigen von Ammoniak überlegen zu sein.

---

[30]) E. Beckmann, Sitzungsber. der preuß. Akad. d. Wissensch. 49. 1913. S. 886.

Lebenslauf.

Ich, Curt Reinhard Platzmann, bin am 26. Juli 1890 in Hamburg geboren. Meine Eltern sind der Kaufmann Robert Ludw. Alphons Platzmann und Else Platzmann, geb. Meyer; mein Bekenntnis ist evangelisch reformiert. Nach Besuch der Thomsenschen Vorschule (1896—99) trat ich Michaelis 1899 in die Sexta des Realgymnasiums des Johanneums in Hamburg ein und verließ diese Anstalt Michaelis 1909 mit dem Zeugnis der Reife. Ich bezog die Universitäten Straßburg (W.-S. 09/10), Jena (S.-S. 1910) und Leipzig (W.-S. 10/11 bis W.-S. 12/13 einschl.). Ich hörte Vorlesungen u. a. bei Prof. Thiele, Prof. Hantzsch, Prof. Beckmann, Prof. Braun, Prof. Winkelmann, Prof. Rinné, Prof. Sieverts. Im Mai 1912 und Januar 1913 bestand ich mein anorganisches und organisches Verbandsexamen bei Prof. Paal in Leipzig. Meine Dissertation fertigte ich in der Zeit von Februar 1913 bis Juli 1914 als Hospitant am Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem unter Leitung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. Beckmann an.